

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Corrosión de Al, Cu, Fe y Zn en atmósferas controladas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José María Bastidas Rull

DIRECTOR:

José Antonio González Fernández

Madrid, 2015

José María Bastidas Rull

TP
1982
017



X - 53 - 044320 - 0

CORROSION DEL Al, Cu, Fe y Zn EN ATMOSFERAS CONTROLADAS

Departamento de Metalurgia
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

© José María Bastidas Rull
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-36672-1981

MEMORIA QUE, PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS, PRESENTA:

JOSE MARIA BASTIDAS RULL

**CORROSION DEL Al, Cu, Fe Y Zn EN ATMOSFERAS
CONTROLADAS**

DIRECTOR: JOSE ANTONIO GONZALEZ FERNANDEZ
DOCTOR EN QUIMICA INDUSTRIAL,
INVESTIGADOR CIENTIFICO DEL C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE METALURGIA
AÑO 1.981

A mis padres.

A mi hermana.

A José Antonio González Fernández.

A Francisco Javier Mora Peña.

II

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer constar mi agradecimiento y admiración al Prof. Dr. F.A. Calvo por el cariño con que acogió al tema de tesis y al doctorando, porque cariño es buscar conjuntamente soluciones sobrepasando el papel de censor, encontrar razones a las limitaciones en lugar de censuras y cariño y humanidad enseñar a descubrir tan valiosas orientaciones en los errores como en los éxitos.

Al Dr. J.A. González por su dirección y entrega, por vivir como tuyas mis inquietudes científicas y por enseñarme a sentir la atracción de lo que aún se ignora.

Al Dr. S. Feliu por su orientación y constante magisterio, al Dr. E. Otero por haberme iniciado en la ciencia de la corrosión y por enriquecer sus lecciones con el caudal de su amistad y al Dr. J. Hernaez en su doble vertiente de consejero y profesor.

Al C.S.I.C. por la concesión de la beca que hizo posible la realización de este trabajo, al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas por acogerme para realizarlo y a todos los compañeros que con vuestra cooperación y ayuda me impulsásteis en los desfallecimientos, me resolvísteis lo insoluble para mí, me entregásteis el tesoro de vuestro esfuerzo para llegar a unos frutos que, aunque crezcan en mi hacienda, esta Memoria, deseo compartir con todos vosotros.

!! GRACIAS !!

RESUMEN DE LA TESISCORROSION DEL Al, Cu, Fe Y Zn EN ATMOSFERAS CONTROLADASINTRODUCCION

Está demostrado que la corrosión atmosférica es un proceso de naturaleza electroquímica, que sólo tiene lugar en cuantía apreciable cuando existen capas de humedad, de la procedencia que sean, sobre la superficie metálica (1). El requisito de que se sobrepase una HR_{crit} , distinta en cada sistema metal/productos de corrosión/atmósfera, para que se produzca un ataque significativo de los materiales metálicos en la atmósfera, es prueba concluyente del mecanismo electrolítico del proceso, cuyo desarrollo se puede expresar por la ecuación general:

$$C = \sum_{i=1}^n \tau_i v_i \quad [1] \quad \text{donde:}$$

C --- es la corrosión sufrida por el material metálico,

τ_i --- los periodos de humectación de la superficie metálica y

v_i --- la velocidad de corrosión correspondiente a cada periodo de humectación.

Se han obtenido resultados muy prometedores con células electroquímicas como la esquematizada en la figura 1, compuesta por múltiples láminas metálicas separadas entre si por otras de material aislante. El conjunto se embute en una resina autoendurecible y se pule uno de sus lados, con el fin de exponer los cantos de las láminas metálicas a la atmósfera.

Con láminas alternativas de metales diferentes se mide una corriente eléctrica siempre que existan capas de electrólito superficiales, por lo que tales células se han utilizado como medidores de los tiempos τ_i de humectación (2).

IV

MATERIALES Y METODOS

En un trabajo reciente (3) se ha demostrado, con un acero suave, que cuando todas las láminas de la célula son del mismo metal ésta se puede utilizar para la determinación cuantitativa de la velocidad instantánea de corrosión atmosférica, a través de la medida de la resistencia de polarización:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} ; \quad i_{\text{corr}} = B/R_p \quad [2]$$

de acuerdo con el método desarrollado por Stern (4) y modificado por Marsh (5). Durante las medidas se impone una pequeña polarización y se hace actuar a un bloque de láminas cortocircuitadas en un extremo de la célula, p.e. las pares, como electrodo de trabajo y el bloque de láminas impares como electrodo auxiliar y de referencia simultáneamente.

En la investigación presente se ha extendido el procedimiento a metales no férreos de amplio uso industrial, que a diferencia del acero se suelen exponer desnudos a la atmósfera, concretamente al caso del Al, Cu y Zn. También se expusieron células de Fe a las mismas condiciones experimentales, ampliando el estudio realizado anteriormente.

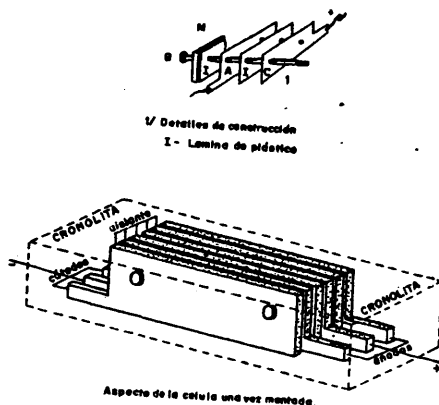


FIG. 1.- Esquema de la célula electroquímica.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

La figura 2 ofrece un ejemplo de la respuesta de las células frente a los cambios de las variables climatológicas. La rapidez de las medidas hace posible el cálculo de la velocidad de corrosión en cada momento que se juzgue interesante. De la consideración estadística de los tiempos de humectación en cada localidad y de los valores instantáneos de la velocidad de corrosión al variar las condiciones climatológicas del lugar, se puede deducir comportamientos a largo plazo. En la figura 3 se contrastan las estimaciones electroquímicas, en el caso del hierro (línea continua), con los resultados de ensayos naturales de exposición en la misma estación de ensayo (línea de trazos). Tanto electroquímica como gravimétricamente se llega a leyes exponenciales, con exponentes n muy parecidos, obteniéndose una envidiable concordancia entre, los resultados del nuevo método propuesto y los obtenidos por procedimientos tradicionales (6).

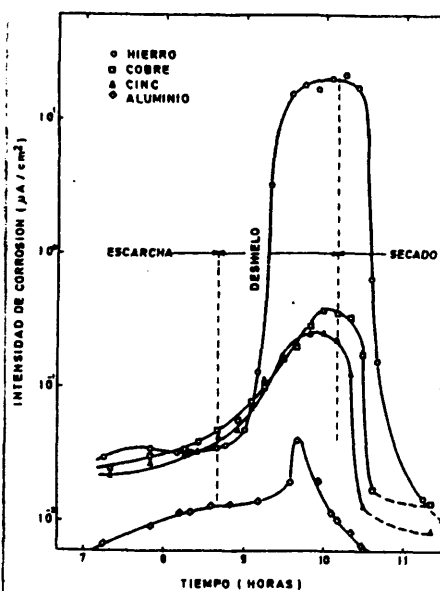


FIG. 2.- Respuesta de la célula en presencia de escarcha y durante su deshielo y el secado subsiguiente.

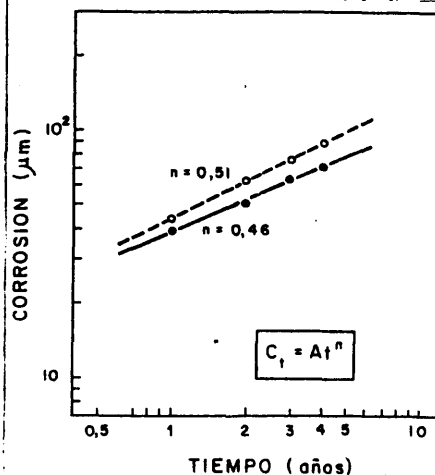


FIG. 3.- Verificación aproximada de leyes de tipo exponencial para la corrosión atmosférica. La línea continua se ha trazado a partir de estimaciones electroquímicas y la de trazos de datos gravimétricos.

CONCLUSIONES

Basándose en los dos ejemplos anteriores, extraídos de entre los muchos contenidos en la Memoria adjunta, se cree poder afirmar que SE HA ABIERTO UN CAMINO ALTERNATIVO A LOS ENSAYOS GRAVIMETRICOS CLASICOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION ATMOSFERICA, que suministra datos de fiabilidad comparable a éstos, sin que adolezca de su tremenda lentitud. La rapidez del método lo hace ideal para predecir el comportamiento de un material conocido ante una situación ambiental nueva, o de un material nuevo frente a una atmósfera dada.

Esta nueva herramienta puesta en manos del investigador permite llegar a numerosas conclusiones que amplían y perfeccionan el estado actual de conocimientos sobre la corrosión atmosférica de los materiales metálicos y constituye, por si misma, la principal conclusión de ésta Memoria.

BIBLIOGRAFIA

- (1).- U.R. Evans y C.A. Taylor: Corr. Sci., 12(1972), 227.
- (2).- F. Mansfeld y J.V. Kenkel: Corrosion; 33(1977),13.
- (3).- J.A. González: Werk. u. Korr.; 29(1978), 456.
- (4).- M. Stern y A.L. Geary: J. Electrochem. Soc.; 104(1957), 56.
- (5).- G.A. Marsh: Proc. II Cong. Int. Corr. Met.; Nueva York. Marzo (1963), pag. 936.
- (6).- S. Feliu: II Cong. Nac. de Corr. y Prot.; Zaragoza, Mayo 1976. Corr. y Prot.; 8(1)(1977),3.

VII

CORROSION DEL Al, Cu, Fe y Zn EN ATMOSFERAS CONTROLADAS

INDICE

	<u>PAG.</u>
1. <u>INTRODUCCION</u>	
1.1. TRANSCENDENCIA TECNICA Y ECONOMICA DE LA CORROSION ATMOSFERICA	1
1.2. NATURALEZA ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION ATMOSFERICA	2
1.3. ETAPAS PARCIALES DEL PROCESO DE CORROSION ATMOSFERICA	8
1.3.1. Formación de una capa de electrólito	8
1.3.2. Destrucción de las capas primarias de oxidación	9
1.3.3. Formación de capas de productos de corrosión	11
1.3.4. Estado estacionario de la corrosión atmosférica	12
1.4. MECANISMO DE LA CORROSION ATMOSFERICA	13
1.4.1. Mecanismo de corrosión del hierro	16
1.4.2. Mecanismo de la corrosión atmosférica de los metales no férreos	19
1.5. POSIBILIDADES DE PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES METALICOS EN LA ATMOSFERA	23
1.5.1. Ecuaciones que gobiernan la cinética de corrosión	23
1.5.2. Modos de adquirir información sobre el fenómeno de corrosión. 31	
1.6. METODOS ELECTROQUIMICOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION ATMOSFERICA	33
1.6.1. Estado actual de las técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión atmosférica	33
1.6.2. Limitaciones, ventajas y expectativas de las técnicas electroquímicas en el campo de la corrosión atmosférica	36
2. <u>OBJETIVOS DE LA PRESENTE INVESTIGACION</u>	
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL	43

VIII

	<u>PAG.</u>
2.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS	43
3. <u>MATERIALES Y METODOS</u>	
3.1. MATERIALES SOMETIDOS A ESTUDIO	47
3.2. METODOS EXPERIMENTALES	48
3.2.1. Ensayo electroquímico propuesto	48
3.2.2. Ensayos gravimétricos	58
3.2.3. Papel atribuible a las capas de productos de corrosión ..	62
3.3. TECNICAS COMPLEMENTARIAS	63
4. <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	
4.1. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS	65
4.1.1. Comportamiento en atmósferas naturales en presencia de capas visibles de humedad	65
4.1.2. Comportamiento en atmósferas naturales en presencia de capas de humedad adsorbida	74
4.1.3. Estimaciones electroquímicas en atmósferas controladas ..	76
4.1.4. Efecto del estado superficial	84
4.1.5. Trazado de curvas de polarización	86
4.1. ENSAYOS GRAVIMETRICOS	
4.2.1. Efecto de la combinación de contaminantes y de la humidificación superficial	91
4.2.2. Efecto de los productos de corrosión en la captación de agua de la atmósfera y sobre la cinética de ataque ..	97
4.3. COMPOSICION Y MORFOLOGIA DE LAS CAPAS DE PRODUCTOS DE CORROSION.	105

IX

	<u>PAG.</u>
5. <u>DISCUSION</u>	
5.1. LA IDEA DE PARTIDA Y LA META	117
5.2. FACTORES DESENCADENANTES DE LA CORROSION ATMOSFERICA	118
5.2.1. La naturaleza del metal	118
5.2.2. La humedad relativa de la atmósfera	120
5.3. FACTORES CONDICIONANTES DE LA CORROSION ATMOSFERICA	123
5.3.1. El estado superficial	123
5.3.2. La contaminación atmosférica	126
5.3.3. La cantidad de electrolito superficial	127
5.3.4. Los productos de corrosión	137
5.3.5. La temperatura ambiente	143
5.4. EL SISTEMA: METAL/PRODUCTOS DE CORROSION/ATMOSFERA	145
5.5. LOS CONTAMINANTES COMO ESTIMULADORES E INHIBIDORES DE LA CORROSION ATMOSFERICA	149
5.5.1. Aditividad de efectos. Papel ambivalente del SO ₂	149
5.5.2. La falta de aditividad de efectos	154
5.6. COMPORTAMIENTO DEL HIERRO	157
5.6.1. La corrosión del Fe a la luz de los resultados propios .	157
5.6.2. Control catódico de la corrosión atmosférica del Fe	166
5.6.3. Resultados analíticos y cortocircuitos de las células ..	168
5.7. COMPORTAMIENTO DE LOS METALES NO FERREOS ESTUDIADOS	170
5.7.1. Consideraciones generales	170
5.7.2. Comportamiento del cinc	173
5.7.3. Comportamiento del cobre	176
5.7.4. Comportamiento del aluminio	179
5.8. CONTRASTE ENTRE EL PROCEDIMIENTO HABITUAL DE ESTUDIO DE LA CORROSION ATMOSFERICA Y EL PROPUESTO	185

X

	<u>PAG.</u>
5.8.1. Medida de la corrosión y estimación de la misma	185
5.8.2. Fiabilidad de las estimaciones electroquímicas en atmósferas naturales	186
5.9. LIMITACIONES DEL PROCEDIMIENTO Y DIFICULTADES EXPERIMENTALES	191
5.10. ALGUNAS SUGERENCIAS PARA FUTURAS INVESTIGACIONES	193
6. <u>CONCLUSIONES</u>	
6.1. CONCLUSIONES DE LAS ESTIMACIONES ELECTROQUIMICAS	195
6.2. CONCLUSIONES DE LAS DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS	198
6.3. CONCLUSION GENERAL	200
7. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	202

1. INTRODUCCION

1.1. TRANSCENDENCIA TECNICA Y ECONOMICA DE LA CORROSION ATMOSFERICA.

Por corrosión atmosférica de los materiales metálicos puede entenderse el ataque que estos sufren en su exposición al aire a temperatura ambiente. A tales condiciones están sometidas aproximadamente el 80% de las estructuras metálicas y, en oponer se a dicho ataque, se consumen más del 50% de los costes totales dedicados a luchar contra la corrosión (1)(2).

Estos elevados porcentajes y el hecho de que los costes directos de la corrosión se cifren, para países industrializados, en fracciones apreciables del producto nacional bruto, p. e. un 3,5% del PNB para Inglaterra y un 1,25% para Suecia y E.E.U.U. (3), hacen que la corrosión, desgraciadamente, sea problema de alcance e interés nacional, así como su estudio y esfuerzos por conocerla y controlarla. Es obvio que la corrosión en la atmósfera, al representar del orden del 50% de los daños atribuibles al fenómeno de corrosión, exige dedicación preferente.

Existen estimaciones de la cuantía de las pérdidas globales de corrosión en España (4)(5), naturalmente cambiantes con el tiempo, por cuya razón huimos de dar una cifra, deducida a partir de unos supuestos básicos, prefiriendo señalar los porcentajes del PNB en torno a los que se mueve, para dar una idea de la magnitud del problema.

Además, el problema de la corrosión de los metales en la atmósfera se ha agravado últimamente a causa del empeoramiento del medio ambiente paralelo al continuo avance de la civilización. Precisamente, los mayores perjuicios de la contaminación

del aire en la esfera no biológica están motivados por la corrosión (6).

De lo que antecede es fácil de deducir que razones de tipo económico han respaldado, desde antiguo, el estudio de la corrosión en general y de la atmosférica en particular. Presumiblemente en un próximo futuro a tales razones se añadirán las derivadas de la necesidad imperativa de conservar los recursos naturales. Pues bien, a pesar de los esfuerzos realizados, no se encuentra en la bibliografía ninguna teoría que explique en forma totalmente convincente el mecanismo y, especialmente, el desarrollo a largo plazo de la corrosión atmosférica de los metales.

Sería pretencioso creer que se van a llenar en esta investigación todas las lagunas de conocimiento que no pudieron superar centenares de investigadores, adelantemos no obstante que el objetivo principal perseguido es ofrecer un método alternativo a los ensayos naturales que no esté, como éstos, limitado por una desesperante lentitud, de forma que se pueda adquirir información sobre los procesos de corrosión atmosférica de una forma rápida, cuantitativa y fiable.

Más adelante se detallará este objetivo y otros, no por secundarios carentes de importancia, después del necesario análisis de los conocimientos fundamentales que se tienen sobre el ataque de los materiales metálicos por la atmósfera.

1.2. NATURALEZA ELECTROQUIMICA DE LA CORROSION ATMOSFERICA.

En función del grado de humedad distingue Tomashov (1) la corrosión atmosférica seca de la húmeda. La primera transcu-

rrer por un mecanismo semejante al que gobierna la corrosión a temperaturas elevadas y a la temperatura ambiente es de efectos insignificantes, conduciendo en los metales de utilización industrial a capas de unas pocas decenas de Å (1)(7).

Estas capas son las denominadas "primarias" por Barton y Cermakova (8), que cubren a todos los metales, si se exceptúan los nobles, aunque solo hayan estado expuestos a "atmósferas no agresivas". Estos autores las distinguen de las "capas secundarias", las únicas importantes a efectos prácticos, que requieren para su aparición y desarrollo superar un valor mínimo de humedad, valor designado por todos como "humedad crítica" y que podría definirse como aquel valor de la humedad relativa al que comienza la corrosión al ser significativa.

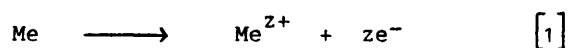
Las capas primarias de productos de oxidación pueden responder a varias leyes de crecimiento como la recíproco-logarítmica de Mott y Cabrera (9), pero lo característico de todas ellas es que cesan de crecer cuando se alcanza un límite de espesor, debido a que el campo electrostático responsable de la ionización metálica (corrosión) se debilita con el aumento de espesor y alcanza finalmente un valor tan pequeño que es incapaz de la extracción de nuevos iones.

La necesidad del concurso de la humedad, para que tenga lugar una corrosión que suponga un deterioro real a temperatura ambiente o moderada, equivale a admitir el mecanismo electroquímico de la misma, idea que se desprende ya de los trabajos clásicos de Vernon (10), Evans y Hoar (11)(12).

Un proceso de corrosión puede representarse electroquímicamente siempre que sea de naturaleza electrolítica, es decir cuando sucede en el seno de un electrólito, normalmente una

solución acuosa.

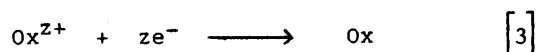
En tal caso, la corrosión metálica proviene de una disolución que ocurre en determinados puntos de la superficie, denominados ánodos, de acuerdo con el proceso parcial:



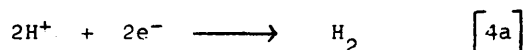
siendo z la valencia de los iones metálicos que pasan a formar parte del producto de corrosión. Tales iones transportan las cargas eléctricas positivas, fluyendo una corriente anódica o positiva que es responsable de la corrosión metálica y la representa electroquímicamente:

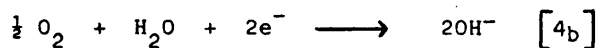
$$I_a > 0 \quad [2]$$

Normalmente no fluye ninguna corriente externa y la electroneutralidad de la materia exige, que junto a la reacción anódica [1] tenga lugar, al menos, una reacción catódica, que consume los electrones liberados en la anódica. Tal reacción puede expresarse por la ecuación:



En la naturaleza las reacciones catódicas de mayor interés son la reducción de protones en medios ácidos y la de oxígeno disuelto en medios neutros o alcalinos:





Se produce así una corriente catódica negativa:

$$I_c < 0 \quad [5]$$

de forma que compensa la anódica, cumpliéndose para el proceso global de corrosión:

$$I_{\text{tot.}} = I_a + I_c = 0 \quad [6]$$

$$I_a = |I_c| \quad [7]$$

En la figura 1 se trata de esquematizar el fenómeno de corrosión electroquímica.

Cada material metálico sumergido en una solución electrolítica adopta un potencial característico del sistema metal/solución, denominado potencial de corrosión, E_{corr} , el cual debe situarse entre los potenciales de equilibrio de las reacciones anódica y catódica, [1] y [3] respectivamente, para que pueda tener lugar el proceso de corrosión.

La cuantía de la disolución metálica en ausencia de influencias extrañas sobre el sistema, I_a , es también una medida de la corrosión pero, dado que es exactamente compensada por otra corriente de signo contrario, es inaccesible a una medida directa, cumpliéndose, de acuerdo con las ecuaciones [6] y [7], que en

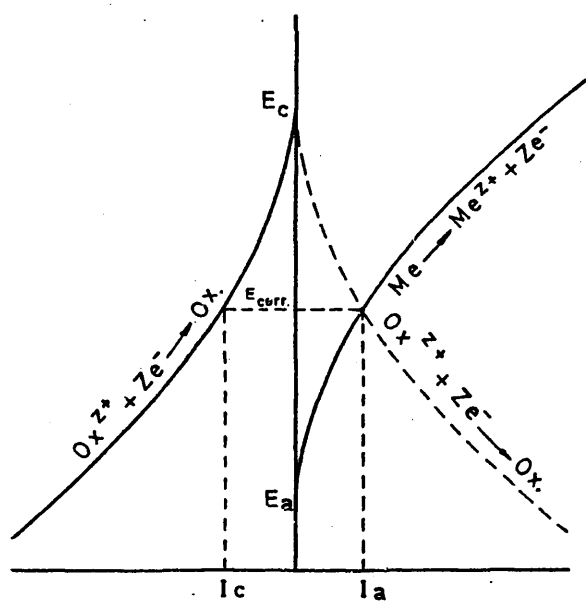


Fig. 1.- Representación electroquímica de la corrosión.

a E_{corr} .

$$I_a = I_c = I_{\text{corr}} \quad [8]$$

No obstante, la naturaleza electroquímica del proceso corrosivo hace posible la estimación de I_{corr} por medio de experiencias de polarización, habiéndose acreditado en la práctica dos métodos cuantitativos de estimación de la velocidad de corrosión: el de resistencia de polarización y el de intersección (13) (14).

Estos métodos mencionados, así como otros semicuantitativos o exclusivamente cualitativos (15), se basan en imponer al sistema un potencial distinto de E_{corr} , de forma que dejan de cumplirse las igualdades [6] y [7], resultando una corriente total distinta de cero, capaz de ser ya medida instrumentalmente. En tales condiciones:

$$I_{\text{tot.}} = I_a - I_c = \varphi(E) \quad [9]$$

En términos generales, esta relación entre el potencial y la intensidad es lo que se conoce por curva de polarización del sistema y a la diferencia entre el potencial del sistema en un momento dado y el que adquiere en ausencia de cualquier influencia externa como polarización (η o ΔE)

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad [10]$$

1.3. ETAPAS PARCIALES DEL PROCESO DE CORROSION ATMOSFERICA.

Dado el caracter electroquímico de la corrosión atmosférica, la formación de una capa de electrólito bien sea por condensación, ab o adsorción, o precipitación en sus variadas formas, es condición previa e indispensable para el desencadenamiento del problema, que pasa a producir desperfectos a través de una destrucción de las capas primarias de productos de corrosión, formando otras en las cuales su crecimiento ya no está limitado, como en las anteriores, a fracciones insignificantes de micra. Finalmente se llega a una situación estacionaria cuya cinética es la que realmente determina los riesgos de corrosión. El proceso global puede considerarse constituido pues por las siguientes etapas parciales:

- a) formación de una capa de electrólito
- b) destrucción de las capas primarias de productos de oxidación
- c) reacciones que conducen a la formación de las capas de productos de corrosión
- d) estado estacionario de corrosión

1.3.1. Formación de una capa de electrólito.

La necesidad de sobrepasar un mínimo de humedad para que se produzca una corrosión significativa es demostración suficiente del mecanismo electroquímico de la corrosión atmosférica.

Este mínimo de humedad, o humedad crítica, es una función compleja de múltiples factores pero, en la generalidad de los casos, se situa por encima del 60-70% de humedad relativa(H.R). Skortschelletti y Tukatschinskij (16) demostraron que en atmósferas puras solo se consiguen capas de electrólito sobre las

superficies metálicas limpias a HR cercanas a la saturación. En cambio, en ambientes contaminados tales capas electrolíticas se consiguen a humedades mucho menores (17).

Una llamativa demostración de la interdependencia corrosión-presencia de capas de electrólito superficiales puede conseguirse impurificando con diversas sales superficies metálicas limpias. La corrosión parece cuando la HR del ambiente supera la de equilibrio sobre soluciones saturadas de tales sales, es decir, cuando estas captan humedad del ambiente. Hay que tener en cuenta que el electrólito puede no ser agresivo, en cuyo caso no aparece la corrosión simultáneamente a la capa de humedad. La tabla I, que recoge los valores de la HR_{crit} para diversas sales, confirma cuanto se acaba de exponer (18). Puede observarse que, cuando el electrólito consiste en una solución de $NaNO_2$, las características inhibitoras de esta sustancia impiden la corrosión.

1.3.2. Destrucción de las capas primarias de oxidación.

Este proceso parcial no está totalmente esclarecido. Feitknecht (17) indica varios mecanismos de destrucción de tales capas. Sus resultados prueban que las capas primarias de oxidación sobre los diferentes metales en atmósferas con vapores ácidos persisten corto tiempo, solo mientras no se recubre la superficie de los nuevos productos de corrosión, lo que en atmósferas agresivas sucede en el plazo de horas o, como máximo, de días. Por consiguiente, puede considerarse esta etapa parcial como carente de importancia para un proceso duradero de corrosión.

Cabe exceptuar algunos materiales como los aceros inoxidables, el aluminio y muchas de sus aleaciones, el titanio, etc, en los que la capa primaria de óxido es de características tales que los protege frente a gran número de ambientes agresivos, man

teniéndolos en estado pasivo. En estos casos no es la cinética del proceso corrosivo lo que interesa, sino que éste se produzca o no, pues de ello depende que el material sea inaceptable para utilizarlo frente a un conjunto dado de condiciones, o lo resista sin deterioro apreciable. No se tiene, por lo general, con los metales pasivos una gradación continua de comportamientos, pasando del excelente al no tolerable, dependiendo de que la capa de óxido primaria se mantenga o se destruya. En el primer caso las etapas parciales b) y c) del proceso de corrosión ni tan siquiera se llegan a producir.

Tabla I.- Influencia de las partículas de sales higroscópicas sobre la aparición de la corrosión del hierro.

Tipo de sal	HR _{crit.} %	HR %					
		100	90	80	70	60	50
Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	93	•	0	0	0	0	0
KCl	86	•	•	x	0	0	0
NaCl	78	•	•	•	x	0	0
NaNO ₃	77	•	•	•	0	0	0
NaNO ₂	66	+	+	+	+	0	0
NaBr · 2 H ₂ O	59	•	•	•	•	•	0
NaI · 2 H ₂ O	43	•	•	•	•	•	•
LiCl · H ₂ O	15	•	•	•	•	•	•

Columna 2: Valor aproximado de la HR_{crit} a 20°C.

Columna 3: Resultados para los valores de HR indicados.

- : Capa salina húmeda y bajo ella ataque del acero.
- x : Ataque en los bordes donde la sal se colorea de marrón.
- +
- 0 : Capa salina húmeda e incolora, sin ninguna corrosión.
- 0 : Capa salina seca, sin ninguna corrosión.

1.3.3. Formación de capas de productos de corrosión.

Si las etapas a) y b) son imprescindibles para que tenga lugar un verdadero proceso de corrosión atmosférica, ésta continúa con un periodo que podría considerarse como de incubación, con la formación de productos de corrosión sólidos estables. Pero esta nueva etapa puede condicionar ya en forma considerable la cinética final de corrosión. En efecto, la idea frecuentemente expuesta de que la cinética de la corrosión atmosférica viene determinada por la concurrencia de una HR superior a la crítica y de gases, vapores u otros contaminantes agresivos, es demasiado simplista, al no conceder una importancia comparable al posible efecto de los productos de corrosión.

La influencia de los productos de corrosión no debe, en modo alguno, limitarse a un efecto de escudo o separación entre el metal y la atmósfera agresiva, sino que pueden actuar impulsando o frenando el ataque. Acelerándolo actúan, por ejemplo, productos de corrosión que contengan sales o ácidos solubles, e impedimentos a la corrosión pueden resultar de la formación de sales básicas, especialmente de aquellas estables y poco solubles en amplios márgenes de composición (8)(9). Estos productos de corrosión dificultan la misma, probablemente porque son capaces de captar y fijar en alguna manera los componentes agresivos de la atmósfe-
ra, impidiendo que actúen como estimuladores del ataque (8).

Más adelante, al resumir los mecanismos de corrosión, se verá que las reacciones pueden conducir incluso, en el caso opuesto, a procesos catalíticos. Pero, además de las diferencias significativas en el mecanismo de formación de los productos de corrosión, juega también un papel importante su capacidad de captación de humedad o características higroscópicas, según se ha expuesto ya anteriormente.

1.3.4. Estado estacionario de la corrosión atmosférica.

Las curvas corrosión-tiempo publicadas que abarcan a espacios de tiempo considerables (19)(20)(21) parecen indicar, que son los procesos que ocurren en presencia de capas de productos de corrosión los que realmente tienen importancia a la hora de fijar la cinética de ataque, pues suele suceder que, tras un período más o menos largo, con una velocidad de corrosión variable, generalmente con tendencia a disminuir, las curvas citadas se transforman aproximadamente en rectas, cuya pendiente representa la velocidad de corrosión, regulando por consiguiente el progreso de la misma en estado estacionario. Este estado podría imaginarse como resultado de una capa de productos de corrosión de espesor constante, caracterizada por un equilibrio en las velocidades de destrucción y formación de la misma.

Esto es realmente una simplificación de los hechos, como se verá más adelante, al resumir los esfuerzos de los investigadores para tratar de encontrar fórmulas cinéticas, que reproduzcan el proceso de corrosión atmosférica durante períodos prolongados. No obstante, tal simplificación puede conducir a resultados fiables en muchos casos, sobre todo con algunos de los metales no férreos de uso más frecuente, como puede comprobarse con una simple ojeada a los datos de la tabla II.

La pendiente de la parte final de las curvas depende de la composición química del material metálico y de los factores climatológicos de la atmósfera del lugar (H.R., temperatura, contaminación, ...), pero ambos tipos de variables, las intrínsecas al metal y las dependientes del medio, determinan la velocidad estacionaria de corrosión a través de las propiedades de las capas de productos de corrosión formados (espesor, composición

química, capacidad de absorción de agua y ácidos, adherencia, resistencia a la abrasión, etc.), pues todo indica que si al principio las variables climáticas son las determinantes del ataque para un material dado, a largo plazo el papel principal lo pasan a desempeñar las características protectoras de las capas de productos formados. La investigación de tales características se muestra pues como de la mayor importancia para la comprensión y control de la corrosión atmosférica.

Tabla II.- Velocidad de corrosión atmosférica de diferentes metales durante exposiciones muy prolongadas (22)(23).

Metal	Velocidad de corrosión en micras/año			
	En ALTOONA		En NUEVA YORK	
	10 años	20 años	10 años	20 años
Cobre	1,27	1,39	1,30	1,38
Plomo	0,74	--	0,45	0,38
Cinc	5,43	6,75	5,23	5,53
Estaño	1,66	1,67	1,28	1,30
Níquel	4,15	5,64	3,66	3,49

1.4. MECANISMO DE LA CORROSION ATMOSFERICA.

Sin salirse del carácter electroquímico de todos los fenómenos de corrosión atmosférica, las diferencias de un caso a otro pueden ser tan grandes que es forzoso considerar mecanismos diferentes. Común a todos es el requisito imprescindible de la

existencia de una capa de electrólito, lo que otorga la misma naturaleza a todos los fenómenos de corrosión en la atmósfera. Pero es la presencia o ausencia de contaminación o estimuladores de la corrosión, esencialmente el SO_2 en las atmósferas urbanas e industriales y de los cloruros en las marinas, el factor que, supuesta la existencia de una $\text{HR} > \text{HR}_{\text{crit}}$, regula la peligrosidad del ataque, pues en ambientes puros, aún a humedades cercanas a la de saturación, este es despreciable (24). La figura 2 puede servir para ilustrar cuanto antecede (25).

No obstante, HR y contaminación, necesarias para el ataque significativo, dicen poco sobre éste si no se consideran las variables propias del metal que, conjuntamente con los factores del medio, promueven la formación de capas de productos de corrosión que, en último término, gobernarán el efecto destructivo de aquellos sobre el material metálico, es decir, la cinética de corrosión a largo plazo.

Llegados a este punto, lo primero que llama la atención es la diferencia existente entre el ataque del hierro y el de los metales no férreos considerados en este estudio, frecuentemente de un orden de magnitud superior para aquel, o incluso mas. La misma figura 2 es prueba convincente de dicha diferencia. Ciertamente que en atmósferas poco contaminadas se atenúa la diferencia, pero a efectos prácticos son más importantes, por desgracia, las atmósferas contaminadas, bien sean urbanas, marinas, industriales o combinación de ambas.

¿Dónde radican las causas de comportamientos tan distintos?. Desde luego no en la HR ni en la contaminación, iguales para todos los metales. Habrá que buscarlas en los mecanismos de ataque, que conduzcan en unos casos a productos de corrosión protectores y en otros no, pues tampoco el metal por si mismo podría

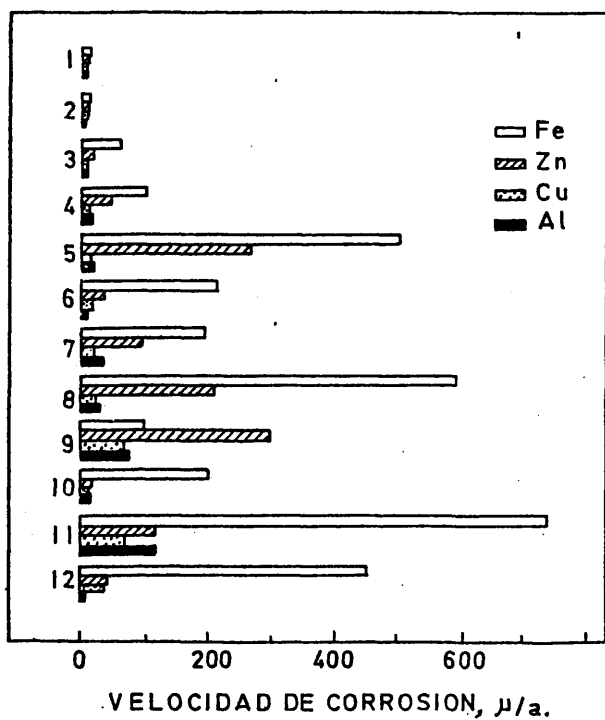


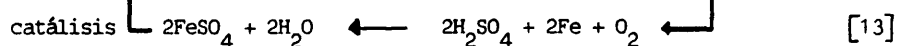
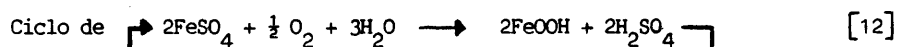
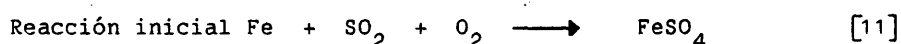
FIG. 2.- Velocidad de corrosión relativa de Fe, Zn, Al y Cu en atmósferas artificiales (25).

- 1- 100 % HR
- 2- Ciclos tropicales
- 3- Niebla de agua destilada
- 4- Condensación de agua a 25°C
- 5- Niebla de NaCl al 3,5 %
- 6- 100 % HR y 0,01 % SO₂
- 7- 100 % HR y 0,05 % "²
- 8- 100 % HR y 0,10 % "
- 9- 100 % HR y 0,50 % "
- 10- 100 % HR y 0,0001% HCl
- 11- 75% HR y 0,001 % HCl
- 12- Condensación de agua, a 35°C, con 0,01 % SO₂ máx.

explicar cinéticas tan dispares, ya que si bien el carácter noble del cobre podría esperarse una menor tendencia a corroerse que el hierro, lo contrario sucedería en el cinc o el aluminio.

1.4.1. Mecanismo de corrosión del hierro.

Se admite que en la corrosión del hierro por dióxido de azufre se superponen varias etapas que implican la formación y regeneración de ácido sulfúrico, de forma que el contaminante desempeña el papel de catalizador del proceso, de acuerdo con el siguiente esquema, en el que cada una de sus moléculas es capaz de extraer de la red metálica un crecido número de átomos, de 15 a 40 según sean las condiciones reinantes, formándose esencialmente FeOOH como producto de corrosión (26). Las distintas etapas del proceso pueden condensarse en las siguientes reacciones (25)(26)(27):



Las dos últimas muestran como el ácido sulfúrico se regenera hasta que se forma, en otra reacción secundaria, un sulfato difícilmente soluble, no identificado, que fija el contaminante rompiendo el ciclo catalítico.

En lugar del SO_2 pueden desempeñar su papel otros estimuladores como el HCl (g), Cl_2 ó NaCl . En la figura 3, deducida a partir de contribuciones de otros investigadores (28)(29), se representa el esquema general del proceso catalítico de corrosión del Fe, con diferentes posibilidades de actuación de los cloruros, según su procedencia (29). La diferencia capital a que conduce

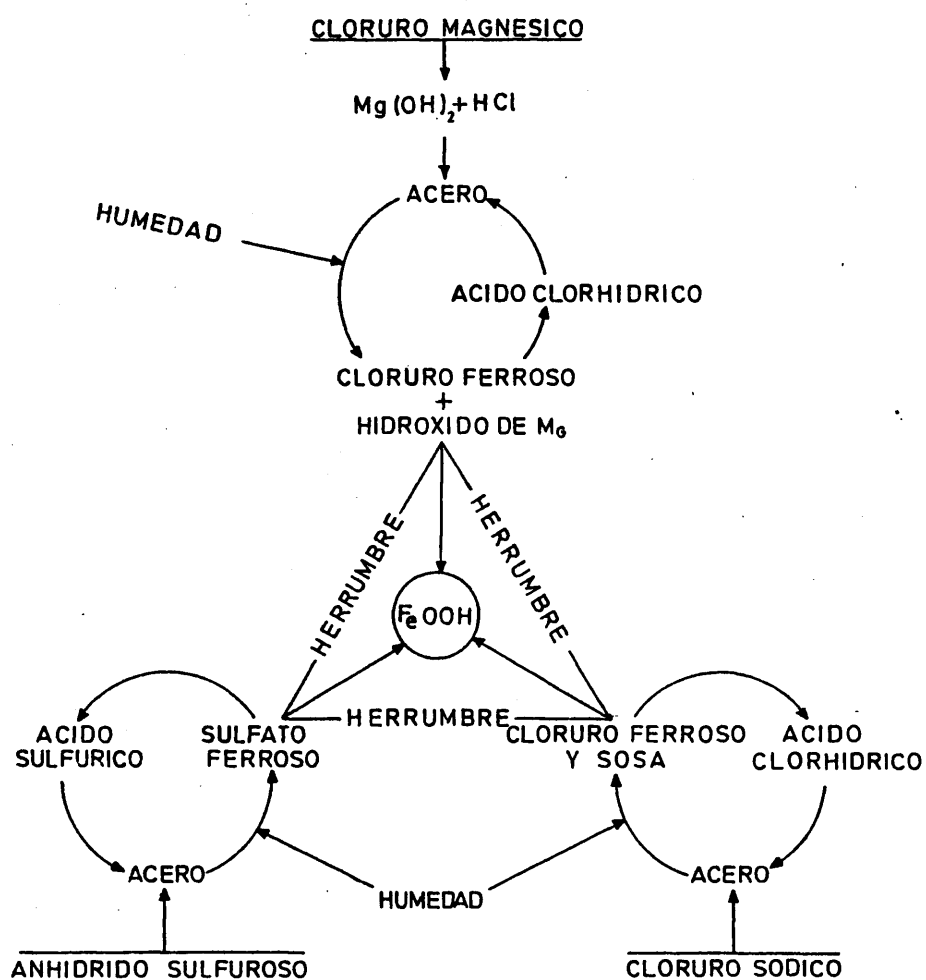


FIG. 3.- Mecanismo cíclico de la corrosión atmosférica del acero en presencia de anhídrido sulfuroso o iones cloruro procedentes de sustancias diferentes (hidrolizables o no)

este mecanismo con respecto al que actúa con el Al, Cu ó Zn es que mientras en el Fe la interrupción del suministro de contaminante no supone la desaparición de su efecto, continuando la corrosión a velocidad parecida, si bien decreciente con el tiempo, en los metales no férreos el cese de la llegada del contaminante a su superficie coincide prácticamente con la paralización del ataque (25).

Sobre este punto puede obtenerse información sometiendo los metales a una atmósfera contaminada y luego libre de contaminación. pues, además de ser una situación posible en la práctica, ayuda a comprender mejor los mecanismos de la corrosión atmosférica. De acuerdo con Sanyal y col. (30), tanto el período de pre-exposición en la atmósfera con SO_2 como la HR de dicha atmósfera determinan la magnitud de la corrosión subsiguiente en una atmósfera no contaminada.

En principio a la solución electrolítica que hace posible la corrosión pasan iones Fe^{2+} , que en presencia de suficiente oxígeno se oxidan a Fe^{3+} y éstos, según las condiciones del medio, se transforman en α -goetita (α - FeOOH , α - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), con mucho el producto más frecuente de la corrosión y, por ello, componente mayoritario de la herrumbre. A este producto final puede llegarse a través de la formación intermedia e hidrólisis de varios óxidos e hidróxidos de hierro. La goetita es la fase termodinámicamente más estable, incluso más que la hematita (α - Fe_2O_3) en presencia de agua, si bien, al no ser muy diferentes una de la otra, ambas coexisten frecuentemente en la herrumbre (31).

En atmósferas contaminadas con cloruros o SO_2 debería fijarse por adsorción una parte de los estimuladores del ataque a los óxidos e hidróxidos constituyentes de la herrumbre. Aunque el mayor componente de ésta siga siendo la goetita, hay que contar con la aparición de hidroxisales cristalizadas, las cuales sin

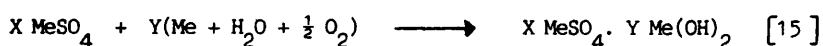
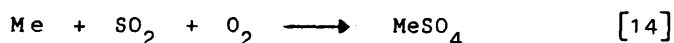
embargo apenas se detectan en los diagramas de rayos X. Bajo condiciones extremas de contaminación por SO_2 se puede llegar a la formación de sulfatos básicos con sustanciales modificaciones en las características de las capas de productos de corrosión (25).

Lo cierto es que, cualquiera que sea la composición de las capas de productos de corrosión, su capacidad de protección del metal subyacente es muy limitada, siendo en muchas circunstancias incluso contraproducentes, al facilitar la captación de sustancias agresivas. Así, por ejemplo, sobre el acero precorroido la fijación del SO_2 atmosférico tiene lugar tan rápidamente que prácticamente se capturan todas las moléculas que chocan contra la superficie y esto incluso para aire con HR no muy altas y con capas de electrolito solidificadas (escarcha). Por el contrario las superficies de hierro limpias, sin corroer aún, captan un porcentaje de SO_2 mucho menor (32).

1.4.2. Mecanismo de la corrosión atmosférica de los metales no ferreos.

Como se recordará (figura 2) el comportamiento del Fe es totalmente distinto del ofrecido por el resto de los metales estudiados, si se considera la cinética de la corrosión atmosférica, evidenciando velocidades de corrosión diez o más veces superiores a las mostradas por estos, en la mayoría de los ambientes.

El mecanismo del proceso es también radicalmente diferente y si los contaminantes aceleran la corrosión, y en gran medida como sucede en el Fe, necesitan para ello consumirse, dado que entran a formar parte de los productos de corrosión, en lugar de renovarse continuamente, catalizando el proceso sin desaparecer, como en el Fe. Las reacciones fundamentales responden al siguiente esquema general:



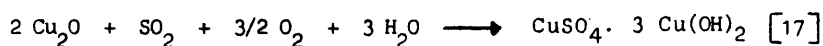
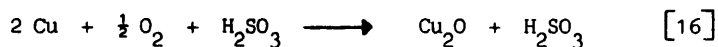
Determinando la estequiometría de los productos de corrosión el tipo y concentración de contaminante, pudiendo jugar los cloruros, de la procedencia que fueren, el mismo papel desempeñado por el SO_2 en las reacciones anteriores, aunque el mecanismo de actuación de ambos no tenga por qué ser idéntico, actuando los cloruros muchas veces a través simplemente de la ruptura de las capas protectoras.

Desde una óptica eminentemente práctica se diferencian pues: una velocidad de corrosión promovida por un mecanismo catalítico de ataque y la formación de productos de corrosión de escasas o nulas características protectoras por un lado y, por otro, cinéticas de ataque considerablemente más lentas, como consecuencia del carácter protector de los productos de corrosión y la ausencia de efectos catalíticos de los contaminantes.

El resultado es que el Fe no puede utilizarse en la mayoría de las atmósferas naturales sin un sistema adecuado de protección contra la corrosión, mientras el Al, Cu y Zn no requieren, por lo general, la adopción de medidas protectoras, ya que los mismos productos de corrosión desempeñan tal misión o, como sucede en el caso del Al, las propias capas primarias de oxidación.

Científicamente no está claro si el ataque es pequeño porque su mecanismo no es catalítico o porque el carácter protector de los productos formados lo impide. Si la razón fuera la primera la corrosión debería ser proporcional a la concentración de contaminante, de acuerdo con las reacciones [14] y [15], lo cual no es necesariamente exacto, y si fuese la segunda exclusivamente,

no dependería el ataque tan acusadamente del medio ambiente, como ocurre con frecuencia. Lo más probable, en buena lógica, es que la afortunada coincidencia de un mecanismo de ataque no catalítico con la formación de productos de corrosión protectores determine la magnitud del ataque. Barton y Beranek (25) proponen para el Cu las siguientes reacciones:



con el SO_2 actuando en la primera como catalizador, lo que concuerda con la gran aceleración del ataque que provoca su presencia. Ahora bien, esto debe ocurrir sólo en una primera fase del ataque, a la que suceden otras en las que, lo mismo que ocurre con el Zn debe tener lugar un consumo continuo de SO_2 por formación de productos insolubles. Es más, con el Cu se muestra muy acentuada la capacidad de los productos de corrosión de captar los componentes agresivos de la atmósfera para formar sales básicas protectoras, lo que conduce a una corrosión muy pequeña y a una dependencia muy débil de la misma con respecto a la concentración de contaminante (7).

Con Barton y Beranek coincide Schikorr en afirmar que la hermosa pátina verde, que recubre el Cu al cabo de los años, se debe a un sulfato básico con, aproximadamente, la composición $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$ y no, como aún se sigue encontrando en la bibliografía, a un carbonato básico de cobre (32).

Tales carbonatos son los productos de corrosión típicos de las atmósferas sin contaminar (31), mientras que en atmósferas con cloruros el $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{ Cu(OH)}_2$ sustituye al sulfato básico (7).

En ensayos naturales de exposición encuentra Schikorr que el Zn da lugar, en la época fría del año, a productos de corrosión formados en más de un 90% por mezclas de sulfitos y sulfatos, que son disueltos y arrastrados por la lluvia. Por el contrario, en verano contienen cantidades notables de óxido o carbonato básicos de cinc, que permanecen adheridos sobre el metal (32). Con esta opinión coinciden otros autores (25), mientras que algunos distinguen entre los carbonatos básicos formados en atmósferas rurales, esencialmente $\text{Zn}_5 \left[(\text{OH})_3 / \text{CO}_3 \right]_2$, los formados por condensación de agua en atmósferas puras, en los que coexiste el compuesto anterior con ZnOZnCO_3 y $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, formando la corrosión blanca (33)(34) y los sulfatos y cloruros básicos $[\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \text{ y } \text{ZnCl}_2 \cdot 6 \text{Zn}(\text{OH})_2]$ que junto con $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y ZnO aparecen en atmósferas contaminadas (25)(31), aunque la elevada solubilidad de cloruros y sulfatos hace que desaparezcan una vez formados. Schikorr (32) supone que se forma sulfito primeramente, que luego se transforma en sulfato a través de varias reacciones parciales para las cuales es precisa la concurrencia del agua. El sulfato no se encuentra en íntimo contacto con el metal, lugar que probablemente ocupa un carbonato básico protector que se disuelve en el medio ácido generado por el SO_2 o los cloruros para formarse de nuevo, equivaliendo el metal consumido a la corrosión. El proceso global transcurre, en resumen, de acuerdo con la reacción:



equivalente a la [14], para Schikorr, mientras que Barton y Beranek creen en la continuación del proceso según la reacción [15], para dar lugar como producto final a un sulfato básico de

composición variable, representado por la fórmula general $XZnSO_4 \cdot YZn(OH)_2$. Presumiblemente las distintas condiciones experimentales son las responsables de las diferencias de matiz entre las opiniones de los investigadores.

En el caso del Al, prácticamente todos los investigadores coinciden en afirmar que, en lugar de sulfatos básicos cristalizados, la corrosión conduce a hidróxido amorfo fuertemente peptizado. Las X moléculas de sulfato que entran a formar parte del producto de corrosión según la reacción [15] desaparecerían, pues, lo mismo que ocurre en el Fe, se desconoce la existencia de sulfatos básicos para el Al. Sin embargo, Barton y Beranek encuentran que los productos de corrosión contienen cantidades considerables de SO_2 , las cuales deben estar adsorbidas en el hidróxido y/o disueltas en el agua retenida en sus capilares (25) (31). De igual forma se fijarían los iones cloruros y, tanto el SO_2 como estos, serán probablemente lixiviados con facilidad por el agua de lluvia.

1.5. POSIBILIDADES DE PREDECIR EL COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES METÁLICOS EN LA ATMÓSFERA.

1.5.1. Ecuaciones que gobiernan la cinética de corrosión.

El hecho de que la velocidad de corrosión de los metales en la atmósfera pueda ser decenas y hasta cientos de veces mayor en unos lugares que en otros, indica el interés práctico de una estimación científica de la agresividad de aquella.

En una atmósfera perfectamente seca, la corrosión a temperatura ambiente progresa a velocidad infinitesimal. Como se ha expuesto, la naturaleza electroquímica del proceso exige que

las superficies metálicas estén humedecidas, ya que de otro modo no pueden funcionar las minúsculas pilas locales de corrosión.

Es lógico, por tanto, que la magnitud de la corrosión dependa del tiempo durante el cual la película de humedad permanece sobre la superficie metálica (verdadera duración del proceso), más que del transcurso de un período determinado de tiempo en el calendario (mes, año) (4).

En conclusión, la corrosión atmosférica es un proceso discontinuo que sólo progresa cuando las capas superficiales de electrólito hacen posible las semirreacciones anódica y catódica (reacciones [1], [4a] y [4b]), pudiendo expresarse la corrosión total C como la suma de la ocurrida durante los periodos (γ_{1-n}) en que la superficie metálica permanece humedecida:

$$C = \gamma_1 v_{c1} + \gamma_2 v_{c2} + \dots + \gamma_n v_{cn} = \sum_1^n \gamma_{1-n} v_{c1-n} = v_c \gamma \quad [19]$$

siendo v_c la velocidad media de corrosión durante el tiempo total de humectación γ , a menudo bastante inferior al de exposición.

El tiempo total de humectación, suma de los tiempos de humectación parciales, depende de diversos factores responsables del depósito de agua sobre la superficie metálica (4). Aparte de las precipitaciones atmosféricas de lluvia, nieve y gotitas de niebla, debe destacarse la condensación de humedad, que tiene lugar siempre que la HR sobrepasa el 100% (cuando la temperatura del metal desciende por debajo del punto de rocío). Una buena parte de los daños de corrosión atmosférica están producidos por la condensación de humedad sobre los equipos y estructuras metálicas durante los enfriamientos periódicos del aire. Finalmente, las características higroscópicas de los productos de corrosión, factor no

tan estudiado como se debería, pueden influir también en forma notable sobre el tiempo de humectación, pues de ellas dependé que la humedad crítica sea elevada o reducida y se sobrepase, por lo tanto, con dificultad o fácilmente.

Feliu propone diversos procedimientos de estimación aproximada de γ en función de las variables climatológicas propias de cada lugar (4)(35), aunque como él mismo sugiere lo ideal es recurrir a medidas directas del tiempo de humectación, realizables por medio de células metálicas diseñadas al efecto, que suministran una señal eléctrica cuando su superficie se encuentra humedecida (1)(36)(37)(38).

Si se conociera el término V_c con la misma facilidad y seguridad con que se puede conocer actualmente γ , las predicciones de corrosión no ofrecerían excesivas dificultades. Sin embargo, la medición exacta de la corrosión atmosférica es un problema complicado a causa de los múltiples factores que determinan la agresividad de cada lugar, es decir V_c , entre los que se pueden destacar: a) los factores climatológicos; b) la contaminación; c) las condiciones de exposición, por ejemplo, orientación de la superficie metálica respecto al aire marino dominante o el almacenamiento bajo abrigo ventilado y d) la naturaleza y propiedades protectoras de los productos de corrosión.

Como, por otra parte, la velocidad instantánea de corrosión puede variar a lo largo de cada uno de los períodos parciales de humectación y, por supuesto, de uno a otro período, el único camino de lograr orientaciones fiables es medir, en cada lugar, el tiempo anual de humectación y la corrosión C de cada metal, durante un período suficientemente grande para que las extrapolaciones a largo plazo tengan garantía. Además, con las pequeñas velocidades de corrosión características de los metales no férreos y

las peculiaridades cíclicas de las variables climatológicas, cualquier periodo de exposición inferior al año conduciría probablemente a predicciones muy incorrectas.

No es pues de extrañar que en las predicciones de corrosión lo normal sea obtener o calcular primero los datos anuales, para extrapolar luego a los años que haga falta. Verdaderamente, se plantearía un problema insoluble si el estado de la atmósfera y por tanto su agresividad, cambiara de modo sustancial de año en año. Por fortuna, aún cuando se produzcan marcadas variaciones a lo largo de la sucesión de meses del año, éstas suelen ser de naturaleza cíclica, de modo que el valor medio anual de los parámetros meteorológicos (e incluso de la contaminación) se conserva poco más o menos constante. De ahí la transcendencia de los datos medios anuales.

Si no se quiere o no se puede realizar ensayos de exposición naturales y se conocen las características meteorológicas y de contaminación del lugar, existen en la bibliografía distintos estudios que intentan expresar matemáticamente la corrosión en función de tales datos, de entre los que cabe destacar los de Haynie y Uphan (39) para el acero, que por basarse en un cuidadoso análisis estadístico de los datos de corrosión, contaminación y meteorológicos de 57 ciudades de los EE.UU. y no en los de un determinado lugar de exposición, es de esperar tengan una aplicación más amplia. Según estos autores, la corrosión del acero dulce (C) durante el primer año de exposición estaría dada, en micras, por:

$$C = 325 \cdot e^{(2,75 S - 163,2/H)} \quad [20]$$

donde S es la concentración media anual de SO₂ en la atmósfera en mg/m³, y H la humedad relativa media anual.

En un estudio similar, pero relativo a ocho ciudades, llegan los mismos investigadores (40) a la siguiente ecuación para el cinc:

$$C = 1,028 (H - 48,8) S \quad [21]$$

donde C, H y S tienen idénticos significados que para el acero.

La utilidad de las fórmulas de Haynie y Upham para realizar predicciones de corrosión suficientemente aproximadas para muchos fines, en la atmósfera de Madrid, ha quedado ampliamente demostrada (35).

Pero cabría preguntarse, ahora, hasta qué punto la extrapolación de los datos anuales a espacios mayores de tiempo es correcta.

De la observación de los datos de la tabla II se deduce que el error previsible es pequeño en el caso del Zn y del Cu, si bien en un análisis más amplio Feliu concluye para el Cu que "cabría inferir que hasta el décimo año, poco más o menos, la velocidad de corrosión se reduce gradualmente, para situarse en los casos más desfavorables alrededor de la mitad de su valor inicial, experimentando después ya muy pequeñas variaciones" (35).

En el caso del acero dulce parece fuera de duda que el progreso de la corrosión tiende a amortiguarse con el tiempo, así milándose con bastante aproximación a leyes de tipo:

$$C = A \cdot t^n \quad [22]$$

siendo n un exponente inferior a la unidad. Tratándose del acero dulce abundan los valores de n cercanos a 0,5, como testimonia la figura 4 (4), lo que brinda un método aproximado de predecir la corrosión a largo plazo, siempre, claro está, que se haya de-

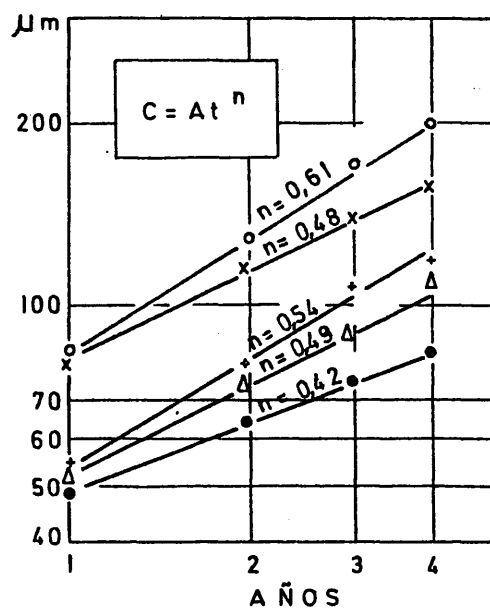


FIG. 4.- Verificación aproximada de leyes tipo $C = A \cdot t^n$.

terminado el dato de corrosión para el primer año en el lugar en cuestión.

También se puede asimilar a la ecuación [22] el comportamiento del Zn y del Cu. El campo de variación del exponente n es para el Zn mas amplio que para el acero, encontrándose desde valores próximos a la unidad (crecimiento lineal) en un extremo, a 0,5 (ley parabólica) en el otro (41). El Cu ofrece un comportamiento mas próximo al del Fe; Con exponentes frecuentemente en torno a 0,6, si bien con una constante A muy inferior (41).

No obstante, son muchos los investigadores que sostienen que, después de un primer periodo de disminución de la velocidad de corrosión, esta se estabiliza en muchos ambientes, planteándose a partir de este momento una ley lineal de variación de la corrosión con el tiempo, tanto para uno como para otro metal. A este comportamiento se ajustan los datos de la tabla II.

Entre los metales aqui estudiados el Al presenta características especiales, debido a su fuerte tendencia a la pasivación y a corroerse localmente en forma de picaduras. Por ello resulta muchas veces más valioso el dato de la profundidad máxima alcanzada por las picaduras que la pérdida de peso. En general, la velocidad de penetración se amortigua rapidamente, adaptándose a ecuaciones del tipo (42):

$$P = a + b \log t \quad [23]$$

donde P representa la profundidad de la picadura mas profunda en μm , t el tiempo en años y a y b constantes.

A pesar del citado amortiguamiento, la pérdida de peso, como suele suceder en el Cu y Zn, evoluciona en el Al de un modo casi lineal con el tiempo, debido al crecimiento del diámetro de

las picaduras y a su proliferación, de modo que en una ley exponencial (ecuación [22]) el exponente n sería próximo a la unidad.

Un camino muy sugerente, que permite un conocimiento más profundo del mecanismo del proceso de corrosión atmosférica, si bien a cambio de un esfuerzo experimental considerable, ha sido propuesto por Feliu y Morcillo (43), quienes expresan la corrosión anual como producto de cuatro factores primarios:

$$C = M \cdot t \cdot f_t \cdot f_c \quad [24]$$

siendo:

- M -- un módulo de corrosión para 1000 h. de humectación de la superficie metálica en una atmósfera pura (libre de contaminación).
- t -- el tiempo de humectación expresado en miles de horas anuales.
- f_t -- un coeficiente de inhibición de la corrosión, efecto de los productos formados y que guarda relación con el tiempo anual de humectación.
- f_c -- coeficiente estimulador de la corrosión a causa de los contaminantes del aire.

Basándose en una cuantiosa recolección de datos en diez estaciones de ensayo naturales, representando los ambientes más significativos de la geografía española, encuentran que f_c puede expresarse en función del efecto de cloruros y SO_2 conjuntamente

$$f_c = 1 + \alpha + \beta \quad [25]$$

siendo α el término relacionado con la influencia de la contaminación por SO_2 y β el correspondiente a la contaminación por

cloruros. El efecto aditivo de los contaminantes parece reflejar la realidad en el caso del Fe, Cu y Zn, mientras que en el caso del Al, al presentarse conjuntamente tales contaminantes, más que unir sus acciones individuales las multiplican (43). En el trabajo se dan gráficas para estimar f_t y f_c para los cuatro metales y se llega a calcular unos resultados por la fórmula [24] que, para el caso de las estaciones de ensayo utilizadas, están en más que aceptable concordancia con datos anuales de corrosión determinados previamente.

Queda planteada la cuestión si la fórmula, evidentemente simple y manejable, es decir las gráficas para la estimación de f_t y f_c , serán válidas para estimar la corrosión en otros lugares ajenos a los del estudio experimental. Naturalmente esta cuestión permanecerá sin respuesta hasta que se disponga de más datos que posibiliten un amplio análisis y verificación de resultados.

1.5.2. Modos de adquirir información sobre el fenómeno de corrosión.

La mayor parte de los conocimientos, y los más seguros, que se tienen sobre la corrosión atmosférica derivan de ensayos de exposición naturales, siendo su duración la principal desventaja de los mismos, dado que la corrosión atmosférica es un proceso relativamente lento (tabla II y figura 2).

Ya se ha visto que las expresiones matemáticas de la corrosión atmosférica parten de datos como mínimo anuales y que, a pesar de ello, las predicciones a largo plazo se realizan gracias a una serie de simplificaciones que sólo conducen a estimaciones aproximadas.

La falta de precisión de las predicciones en ensayos naturales, y la excesiva duración de los mismos, impulsan a plantearse el problema de la corrosión atmosférica desde enfoques diferentes.

El empeño en el desarrollo de métodos de corrosión acelerados, que conduzcan a conclusiones cuantitativas, o cualitativas al menos, sobre el comportamiento de los metales en la atmósfera es ya viejo. Sin embargo, la necesidad de conseguir resultados en tiempos cortos ha obligado a exacerbar de tal modo la agresividad del medio que se distorsionan los fundamentos cinéticos del proceso, destrozando el mecanismo natural de corrosión, por lo que las predicciones a largo plazo basadas en tales ensayos carecen, normalmente, de toda garantía. Baste ver que los ensayos de niebla salina y de Kesternich, los recogidos más profusamente en las normas, recurren a valores de contaminación de $1,5 \cdot 10^5$ mg de NaCl/m² . día o 1900 mg de SO₂/ m³ (44), del orden de 10^3 o 10^4 más elevados que los característicos de atmósferas naturales marinas e industriales. No es pues de extrañar que la validez de tales ensayos, u otros parecidos, quede limitada a:

- 1º) superar los requisitos de unas especificaciones exigidas por el consumidor al fabricante;
- 2º) seleccionar entre varios materiales metálicos el que comparativamente resiste mejor en una atmósfera marina o industrial, y esto aceptando que el orden de mérito se mantiene al variar las concentraciones del contaminante lo que, indudablemente, no siempre es el caso y,
- 3º) a comprobar qué tipos de ambiente resiste mejor una aleación metálica de reciente desarrollo.

No obstante, su valor científico es muy limitado.

Si la intensificación de los factores de corrosión conduce a este callejón sin salida, cabe pensar en la solución de recurrir a ensayos de sensibilidad tal que permitan la estimación rápida de las velocidades reales de corrosión atmosférica, sin modificar las semirreacciones parciales anódica y catódica constitutivas del proceso global.

En esta dirección se ha avanzado muy poco porque no se contaba con técnicas de la sensibilidad requerida pero, a nuestro entender, y es la razón fundamental que impulsa esta investigación, los modernos métodos electroquímicos tienen mucho que aportar en este campo. Llegados a este punto y aceptado generalmente el mecanismo electroquímico de la corrosión atmosférica, como ya ha quedado de manifiesto, resulta sorprendente la escasez de estudios fundamentales de carácter electroquímico sobre ella. Pero esta situación, aparentemente contradictoria, merece un análisis independiente.

1.6. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION ATMOSFÉRICA.

1.6.1. Estado actual de las técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión atmosférica.

La razón esencial de la mencionada escasez de estudios electroquímicos de carácter fundamental sobre la corrosión atmosférica, hay que buscarla en la dificultad de la puesta a punto de los dispositivos experimentales para medidas de esta naturaleza. Considérese, para apreciar tal dificultad, que la capa adsorbida de humedad es, aproximadamente, bimolecular a HR = 90% y molecular a HR = 60%, ésto tanto sobre metales libres de capas de óxido (oro) como sobre los oxidados (Fe, Al, Zn, ...) (26).

Estas indicaciones deben utilizarse con precaución, no obstante ponen de manifiesto que las capas de agua producidas por adsorción son en todo caso demasiado pequeñas para introducir en el sistema experimental un electrodo de referencia clásico, que mide el potencial del metal a estudiar (electrodo de trabajo) a través de una solución electrolítica de concentración predeterminada. Según nuestras experiencias, la gota salina que aseguraría la posibilidad de realizar medidas electroquímicas puede, sobre superficies metálicas con capas de agua procedentes exclusivamente de la adsorción, incrementar el paso de la corriente en varios órdenes de magnitud, falseando totalmente las estimaciones.

Según Kaesche (26) la posibilidad de realizar medidas electroquímicas cesa para capas de electrólito de espesores inferior a unas 50 micras; espesores que actúan, como era de esperar, todavía como electrólitos normales (45). Lo cierto es que tales capas son ya fácilmente visibles y de espesor incomparablemente mayor que el resultante de los fenómenos de adsorción. ¿Cómo hacer compatibles las capas de humedad adsorbidas con los electrodos de referencia y auxiliar que, aparte del metal objeto del estudio, hacen posible la realización de medidas de polarización sobre éste?

Se comprende fácilmente que la mayoría de los conocimientos que sobre la corrosión atmosférica se tienen procedan de la observación visual de los materiales atacados y de las medidas de las variaciones en peso atribuibles a la corrosión. A pesar de esta situación, se está dedicando ultimamente un esfuerzo considerable, en muchos países, a vencer las dificultades apuntadas, tratando de desarrollar procedimientos electroquímicos que permitan profundizar en el mecanismo íntimo de la corrosión atmosférica y cuantificar el efecto de los factores de corrosión que determinan su cinética.

Las técnicas eléctricas utilizadas varían desde la simple medida del cambio en resistencia óhmica experimentada por delgados alambres o finas láminas metálicas como consecuencia de la corrosión (46)(47), lo que constituye un punto de partida, a complejas células electroquímicas que permiten la realización de experiencias de polarización en electrodos metálicos recubiertos por capas de electrólito de pequeño espesor (1)(36)(38)(45)(48-53), pasando por las medidas del tiempo de humectación (1)(36)(37)(38)(54-60), es decir del tiempo en que una $HR > HR_{crit}$ asegura la existencia sobre la superficie metálica de una capa de humedad, de magnitud suficiente para que los procesos electroquímicos de corrosión "conduzcan a un ataque significativo".

Resultados muy alentadores se han conseguido con modelos de células electroquímicas en las que las placas de un solo metal, o de dos diferentes, se disponen superpuestas, separadas por láminas de un material aislante. El conjunto se monta en una resina autoendurecible, puliendo uno de los lados a fin de exponer al medio ambiente los cantos de las láminas metálicas, que actúan, o se les hace actuar en el momento de realizar las medidas, alternativamente como ánodos y cátodos (1)(36)(37)(38)(52-66).

Cuando se utilizan células galvánicas (de dos metales diferentes) se crea una macropila que suministra una corriente eléctrica susceptible de medirse. Si todas las placas son del mismo metal se obtiene también una corriente eléctrica por aplicación de una fuerza electromotriz externa de valor constante (38) o, como ha propuesto González (53), por adaptación de métodos electroquímicos de estimación de la velocidad instantánea de corrosión.

Aparte de la línea de trabajo anterior, hay que destacar los avances conseguidos por la escuela rusa (67-70), si bien con

técnicas de naturaleza diferente, emparentadas con los primitivos trabajos de Wilson (46) y Hudson (47) de medida de la resistencia eléctrica de conductores metálicos de muy pequeña sección.

El procedimiento controla la variación de resistencia experimentada, durante el proceso de corrosión, por capas muy finas de metal depositadas en vacío sobre una superficie soporte de vidrio (67). La corrosión durante periodos cortos (horas) la miden con espesores de depósito metálico de 0,1-1,0 μm , partiendo de espesores de 10-20 μm para estudiar periodos largos, de varios meses hasta un año (67). Según los autores, el procedimiento proporciona la información necesaria para estimar la velocidad de corrosión de los metales en diferentes regiones climáticas, a partir de sus características meteorológicas (67-70).

1.6.2. Limitaciones, ventajas y expectativas de las técnicas electroquímicas en el campo de la corrosión atmosférica.

Aunque sea ya viejo el reconocimiento del carácter electroquímico de la corrosión atmosférica, es muy reciente y aún actual el interés por los métodos electroquímicos aplicados a su estudio y, a fuer de sinceridad, más por lo que se espera de ellos que por lo conseguido.

Quizás el renovado interés en esta línea arranque de los trabajos de Tomashov y Sereda (1)(36)(37)(62), con la valiosa continuación de Kucera y colaboradores (38)(63-66) y la recentísima dedicación de una pléyade de investigadores alentados por los prometedores resultados obtenidos por los anteriores (51-61).

De las células multilaminares con aislante eléctrico entre láminas metálicas contiguas (ánodos y cátodos alternativos), a las que más atención se ha prestado es a las bimetálicas, con

las que se puede conocer uno de los términos del segundo miembro de la ecuación general [19], concretamente el tiempo γ de humectación, puesto que se encontró que la corriente de estas células era medible sólo cuando la superficie estaba mojada a causa de la lluvia, niebla, nieve, etc. Es más, los datos obtenidos con ellas trascienden de la simple medida de γ , al resultar los cambios en corriente debidos a la variación de las condiciones climatológicas en total acuerdo cualitativo con las velocidades de corrosión atmosférica encontradas en la práctica (38)(59).

Quizás con Kucera en Europa (38)(63)(64)(65) sea Mansfeld en EE.UU. quien mayores desvelos dedica al desarrollo de estas técnicas (52)(56-59). Sostiene Mansfeld (56)(57)(59) que la intensidad suministrada por estas células, denominadas comúnmente "monitores de la corrosión atmosférica" (MCA en este trabajo y ACM en bibliografía anglosajona), representa la corriente de corrosión, I_{corr} , siempre que la reacción de corrosión sea controlada por la difusión de oxígeno hasta la superficie metálica.

Es esta la cuestión capital perseguida con ahinco, el paso de unas indicaciones correctas pero meramente cualitativas, semicuantitativas en el mejor de los casos, a unos datos cuantitativos y fiables. Mansfeld ha dado con la solución, pero para un caso especial, pues si bien en el laboratorio se llega frecuentemente, a través de medidas de polarización, al hallazgo de que es la semirreacción catódica la etapa controlante de la cinética de corrosión (52)(71)(72), no suele ser éste el caso bajo condiciones reales (8). Quizás se derive todo ello del empleo de electrodos con superficies recién preparadas, con total ausencia de capas de productos de corrosión o, al menos, sin que éstas hayan alcanzado más que una mínima parte del valor protector previsible.

Más que un control por difusión del oxígeno a través de capas visibles de electrólito, puede pensarse que en la naturaleza es más frecuente un control mas sofisticado, por difusión de oxígeno en el líquido de las porosidades, conductos capilares e imperfecciones de las capas de productos de corrosión. En estas situaciones son las características de las citadas capas las que imponen la cinética, pasando gradualmente de un control por difusión a otro por pasivación mas o menos perfecta. En todo caso, según han demostrado recientemente Kucera y Haagenrud (65)(66), los MCA con corriente impresa no suministran directamente la I_{corr} , existiendo entre esta y la intensidad medida un factor que cambia con las condiciones atmosféricas, con la polarización impuesta e, incluso, con la geometría de las células.

Otros autores han buscado solución al problema por caminos diferentes: Fiaud y Tirbonod (48) han puesto en práctica una técnica electroquímica diferente, obteniendo una capa de electrólito por condensación de una atmósfera controlada sobre una superficie metálica plana horizontal, cerrando el circuito eléctrico al aproximar otra superficie y aprisionar entre ambas la capa condensada.

Fishman y Crowe (49) utilizan una célula de diseño propio, que les permite llegar a una estimación de las velocidades de corrosión después de considerar las caídas IR que tienen lugar en las capas de electrólito condensado y en la interfase capa de electrólito/metal.

Mazza y colaboradores (50) simulan en la célula reproducida en el esquema de la figura 5 las condiciones de corrosión atmosférica de los bronce con recubrimientos de oro.

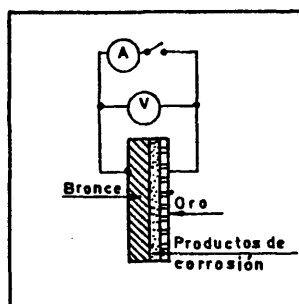


FIG. 5.- Esquema de la célula empleada para estudiar la corrosión en el sistema bronce/productos de corrosión/atmósfera.

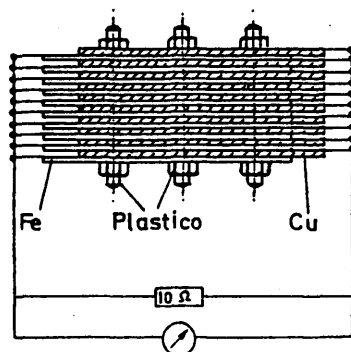


Fig. 6.- Esquema de una célula electroquímica multilaminar para estudiar la corrosión atmosférica (61).

Y, en fin, células multilaminares de dos metales, de acuerdo con el esquema de la figura 6, suministran también datos cuantitativos, pero sin que se sepa el factor de proporcionalidad que relaciona la I_{corr} con la que atraviesa la resistencia a través de la cual se cierra el circuito entre las baterías de láminas pares e impares.

El procedimiento de las dos láminas paralelas próximas (48) suministra datos cuantitativos, pero sólo es válido para reproducir las etapas iniciales del proceso de corrosión, pues el oxígeno de la capa líquida aprisionada se agota rápidamente y, a diferencia de lo que ocurre en la atmósfera, no se renueva. Fishman y Crowe necesitan recurrir a polarizaciones elevadas, del orden de varios voltios y, a pesar de que llegan a estimar unas velocidades de ataque, no existe garantía de que, con tales polarizaciones, no resulte sustancialmente alterado el proceso de corrosión. En cuanto a la célula utilizada por Mazza, además de su empleo muy específico, suministra valores, de momento, meramente cualitativos, pudiendo diferir de una a otra célula en un orden de magnitud para condiciones idénticas.

Son indudablemente los investigadores rusos quienes han llegado más lejos, desde el punto de vista cuantitativo, por procedimientos distintos a los gravimétricos (67-70), lo que resalta el interés de sus estudios y la importancia de sus logros. Como limitaciones del método quizás puedan señalarse:

- a) Que la estructura del metal depositado en vacío sea muy diferente de la de los productos metalúrgicos,
- b) que la posible falta de uniformidad de la corrosión influya sobre las medidas de resistencia falseando las estimaciones de la velocidad de corrosión, y

- c) el hecho de que las variaciones de resistencia eléctrica requieran cierto tiempo para poderse detectar instrumentalmente (esto es, que se sobrepase un mínimo de pérdida de espesor), de forma que se puede considerar el procedimiento como intermedio entre los métodos gravimétricos, de carácter integral y los genuinamente electroquímicos de carácter instantáneo o diferencial.

Sin embargo, como se acaba de describir, por vía electroquímica no se han conseguido, hasta ahora, mas logros cuantitativos precisos que la determinación de los tiempos de humectación. Unicamente González (53), con células multilaminares de acero, al aplicarles el método de polarización lineal desarrollado por Stern (73), pero de acuerdo con la modificación de Marsh (74) que permite utilizarlo con dos electrodos idénticos, prescindiendo del electrodo de referencia, parece haber llegado a estimaciones electroquímicas fiables de la velocidad de corrosión. Si esto fuera totalmente cierto, se habría llegado al conocimiento por vía electroquímica del término V_c de la ecuación [19], quedando abierta una nueva vereda para llegar al fin perseguido, que no es otro que la posibilidad de realizar cómodamente predicciones fiables de la corrosión atmosférica.

¿Qué puede esperarse de esta nueva técnica?. En primer lugar hay que reconocer que se está al comienzo del camino; que "la técnica experimental ofrece ciertas limitaciones aún no satisfactoriamente resueltas" (53); que se ha aplicado al acero exclusivamente, cuando de todos es conocido que el acero no se expone desnudo, sin protección, a una atmósfera agresiva y que serían de desear datos relativos a metales que como Al, Cu o Zn se atacan mucho menos y no requieren la adopción de medidas protectoras.

Bien, todo ello es cierto y a todas estas limitaciones reales se les intentará dar una solución. Se cuenta para ello con una sensibilidad extremada, estando actualmente el nanoamperio (10^{-9} A) al alcance de la instrumentación, es decir, penetraciones del orden de 10^{-2} micras/año para el Fe; se cuenta con la práctica inalterabilidad del sistema metal/medio agresivo, pues las polarizaciones de ± 10 mV son tan pequeñas que no es de esperar modificación en absoluto el proceso natural de corrosión (a diferencia del procedimiento de Fishman y Crowe); con una capacidad de seguimiento total del proceso desde su iniciación a su término (a diferencia del método de Fiaud y Tirbonod) pues, al no resultar alterada la célula por las medidas, con una sólo se pueden realizar innumerables y, en fin, con todas las ventajas de los ensayos acelerados de corrosión en cuanto a rapidez y sin ninguno de sus inconvenientes, al permitir la sensibilidad del método el mantenimiento total de las condiciones reales del proceso de corrosión y, por tanto, de su mecanismo.

Y sobre todo, se cuenta con el convencimiento de que la corrosión, en especial la corrosión atmosférica, está pidiendo el descubrimiento y aplicación de nuevas técnicas que reemplacen a las gravimétricas clásicas; con la creencia de que la electroquímica ofrece el auge adecuado para el estudio de un fenómeno de naturaleza probadamente electroquímica y con la ilusión de quien presiente que tendrá algo que decir porque ha elegido el camino recto para llegar a la meta.

Quedan no obstante incógnitas importantes, esencialmente: si las capas de electrolito que se forman por adsorción sobre las superficies de Al, Cu o Zn a $HR > HR_{crit}$ serán de suficiente entidad como para que sean posibles las medidas electroquímicas... pero sin incógnitas nadie se pone a buscar respuestas.

2. OBJETIVOS DE LA PRESENTE INVESTIGACION

2.1. OBJETIVO PRINCIPAL

Del análisis realizado de la corrosión atmosférica resulta evidente que la gran duración de los ensayos de exposición natural, la dificultad y, hasta ahora, valor cualitativo de los ensayos electroquímicos, constituyen las principales limitaciones para la obtención de información válida que permita un mejor conocimiento del fenómeno.

Los mayores avances es de esperar que procedan de la superación de las dificultades máximas, en consecuencia, se ha fijado como principal objetivo de esta investigación: LA BUSQUEDA DE UN CAMINO ALTERNATIVO, A SER POSIBLE RAPIDO Y CUANTITATIVO, DE LOS ENSAYOS NATURALES.

El camino alternativo propuesto, haciendose eco de recientes tendencias seguidas por una pléyade de investigadores, recurre a las técnicas electroquímicas para profundizar en el conocimiento de la corrosión atmosférica, pero dando un paso más, tratando de pasar de orientaciones meramente cualitativas a estimaciones cuantitativas de la velocidad de ataque.

El intento se basa en ideas originales sobre el método de Stern de medida de la resistencia de polarización (R_p en adelante), que ya han suministrado resultados alentadores en los estudios de la corrosión atmosférica del acero (53).

Como las estructuras metálicas se levantan en áreas de concentración urbana o industrial, ambientes en los que el acero exige un sistema de protección, a causa de la influencia desfavorable de la contaminación sobre su corrosión, el método, aún siendo válido, se ha probado en unas condiciones no ideales y, para otorgarle carta de naturaleza se impone demostrar que es ex-

tensible a los materiales metálicos que, como el Cu, Zn o Al, no precisan protección en la atmósfera, lo cual, por otra parte, supone una exigencia de sensibilidad mucho mayor, si se considera que las penetraciones anuales de la corrosión son, en estos metales, inferiores muchas veces a un micrón.

Indicado el objetivo primordial, aclaremos que no se pretende, en modo alguno, afirmar que se reproduce con precisión la agresividad de una determinada atmósfera (salvo cuando el método se aplica a células expuestas a la atmósfera), ya que es prácticamente imposible simular en el laboratorio los innumerables factores naturales de corrosión. Las pretensiones se reducen a:

- demostrar que el camino propuesto permite obtener una información aproximada, y por tanto valiosa, sobre la cinética de la corrosión atmosférica
- a probar que, dada la rapidez de las estimaciones, permite la individualización de cada factor de corrosión, y
- a subrayar que el carácter diferencial de los datos electroquímicos, frente al integral de los gravimétricos, hace posible el estudio de los momentos iniciales del fenómeno de corrosión, lo que puede revestir importancia decisiva a la hora de precisar su mecanismo.

Sentado esto, la persona interesada en el tema puede decidir qué camino prefiere recorrer en cada circunstancia, según responda a sus necesidades, si el clásico o el recién abierto y, en todo caso, tendrá una posibilidad de elección de la que antes carecía.

2.2. OBJETIVOS SECUNDARIOS.

Dado que la fiabilidad de los métodos electroquímicos ha de garantizarse por medidas directas de la corrosión, se aplicarán los métodos gravimétricos clásicos a la determinación de la cinética de la corrosión atmosférica en condiciones bien definidas en el laboratorio, persiguiendo un conocimiento preciso de la dependencia de la velocidad de corrosión con la humedad, la naturaleza del metal y la concentración de los estimuladores más importantes de la corrosión en la atmósfera (SO_2 y cloruros), cuya proporción se adecuará a las cantidades que existen en los ambientes naturales. Con esta finalidad, se han previsto estudios acerca de:

- a) el efecto de la combinación de contaminantes,
- b) la importancia de las capas de productos de corrosión sobre la cinética del ataque,
- c) el efecto del estado de la superficie metálica sobre la iniciación de la corrosión y
- d) el papel de la temperatura en el proceso de corrosión atmosférica.

La selección de estos puntos constituye en realidad una fijación de nuevas metas, pues apenas existen datos cuantitativos sobre ellos en la bibliografía, de forma que el contraste del procedimiento represente, al mismo tiempo, un avance por la novedad de los resultados aportados.

La persistencia de incógnitas, aún no satisfactoriamente resueltas, en este campo, quizás se deba en gran parte a que la naturaleza no suministra la gradación continua de condiciones que exigiría el conocimiento a fondo del problema. Así, por ejemplo, se ignora:

- Si el efecto aditivo de cloruros y SO_2 sobre la corrosión del Fe, Cu y Zn, demostrado bajo ciertas condiciones (43), se mantiene en otras, o pueden cambiar radicalmente los resultados en función de capas visibles de humedad, o bien,
- si los estimuladores de corrosión pueden invertir incluso su acción, oponiéndose unos a otros, actuando realmente de inhibidores. Sería extraño, pero, ciertamente, repetición de casos ya conocidos para el cloro, el agua y el oxígeno (75)(76).

Como en el laboratorio se puede imponer la gradación de condiciones que la naturaleza no suministra, al tiempo que se contrasten los métodos electroquímicos, se puede pues contribuir a llenar lagunas de conocimiento como las señaladas, u otras que indudablemente surgirán en el transcurso de la investigación.

3. MATERIALES Y METODOS

3.1. MATERIALES SOMETIDOS A ESTUDIO.

Aunque es aconsejable proteger al acero con sistemas de pintura y así se hace en la mayoría de sus aplicaciones, al ser el material estructural por excelencia, otras muchas lo utilizan sin proteger o deficientemente protegido, hasta el punto de que aproximadamente un 40% de la producción mundial de acero se consume en reponer las pérdidas por corrosión (77). Es lógico pues que sea el acero el centro del máximo interés del estudio emprendido. La composición del acero utilizado se indica en la tabla III, prescindiendo de ensayar distintas composiciones porque ello dispersaría esfuerzos en objetivos distintos del perseguido como fundamental.

Conjuntamente con el acero se ensayarán Al, Cu y Zn de la composición reseñada en la misma tabla III, metales todos ellos de difusión cada vez más amplia en arquitectura, expuestos por lo tanto directamente a la acción de la atmósfera y que, al ser mucho más resistentes a la corrosión que el acero se emplean, por lo general, desnudos. Los datos obtenidos con estos metales no férricos expuestos a la atmósfera serán, por una parte reproducción directa de las condiciones reales de servicio de los mismos y, por otra, confirmación de la validez general del método electroquímico propuesto para el estudio de la corrosión atmosférica.

Podría pensarse que el estudio es incompleto y que otros metales como el Pb y Ni, o aceros de composiciones distintas, deberían haberse considerado pero, insistimos, no se trata de estudiar estos u otros materiales, sino de encontrar un modo o camino más corto y a ser posible mejor para su estudio y, mientras no se pruebe esto, sería injustificable tratar de abarcar todos los materiales interesantes, ya parece hasta excesivo tratar de avanzar

en cuatro frentes simultáneamente.

Tanto el acero como los metales no férreos se utilizaron en forma de chapa fina, concretamente de 0,5 mm de espesor, con el fin de que las células electroquímicas multilaminares proyectadas, que se describirán a continuación, fuesen de tamaño asequible.

Tabla III.- Composición de los materiales metálicos sometidos a estudio.

MATERIAL ENSAYADO	C O M P O S I C I O N %											
	C	P	S	Mn	Si	Pb	Zn	Bi	Cd	Cu	Fe	Al
acero	0,045	0,011	0,015	0,36	0,010	—	—	—	—	—	resto	—
aluminio	—	—	—	—	—	—	0,020	—	—	0,01	0,65	resto
cobre	—	—	—	—	—	0,016	0,0024	0,008	—	resto	—	—
cinc	—	—	—	—	—	0,050	resto	—	0,015	0,002	0,015	—

3.2. METODOS EXPERIMENTALES

3.2.1. Ensayo electroquímico propuesto

Para la realización de las medidas electroquímicas se construyeron células multilaminares, con 20 láminas metálicas idénticas en composición y dimensiones, separadas por otras aislantes de plástico de 170 micras de espesor. Las láminas metálicas funcionaban alternativamente como ánodos o cátodos en el momento de efectuar las medidas, cortocircuitando las pares entre si en un extremo de la célula y las impares en el extremo opuesto.

El conjunto de chapas de metal, separadas entre si por las láminas aislantes, se montaba en cronolita, una resina autoendurecible, puliendo una de las caras del paralelepipedo

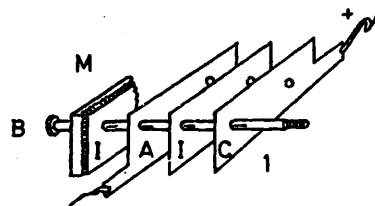
resultante, a fin de exponer al medio ambiente los cantos metálicos. Las innumerables pilas que se forman en las superficies metálicas, con los ánodos y cátodos distribuidos al azar e intercambiables con el tiempo, responsables de la corrosión atmosférica, quedan representadas aquí por otras con los ánodos y cátodos geoméricamente bien delimitados (los bordes alternativos de las chapas metálicas) y que, igual que sucede en la realidad pueden, ahora a voluntad, intercambiar sus papeles.

La figura 7 muestra detalles de la construcción de las células electroquímicas y la disposición de los elementos en la misma, mientras que la figura 8 reproduce su aspecto al término del montaje.

La longitud activa del canto es de 8 cm (aunque la total de las láminas metálicas es de 10 cm), siendo la superficie total expuesta de 8 cm^2 en cada célula (20 láminas x 8 cm x 0,05 cm).

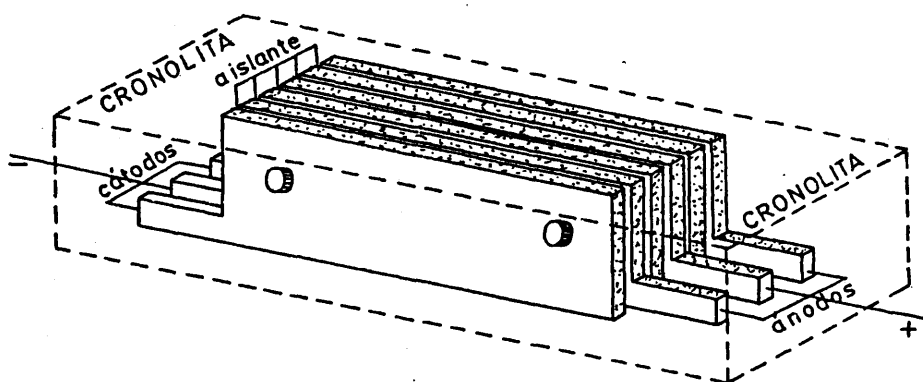
Las células solo se activan, permitiendo las medidas, cuando un electrólito superficial, bien sea adsorbido, precipitado o condensado, hace posible la conducción iónica entre chapas contiguas, salvando el aislante intermedio, es decir, cuando las condiciones son tales que hacen posible el funcionamiento de las pilas locales de corrosión.

Estas células multilaminares se exponían a la acción de atmósferas de contaminación y humedad relativa controladas, para lo cual se introducían en recipientes herméticos con un falso fondo, como los esquematizados en la figura 9, dentro de los cuales se imponía la humedad con soluciones de ácido sulfúrico (78), adicionando la contaminación en forma de soluciones de NaCl y sulfatos del metal correspondiente. El ion cloruro interviene así en idéntica forma que en las atmósferas marinas y, con respecto a las



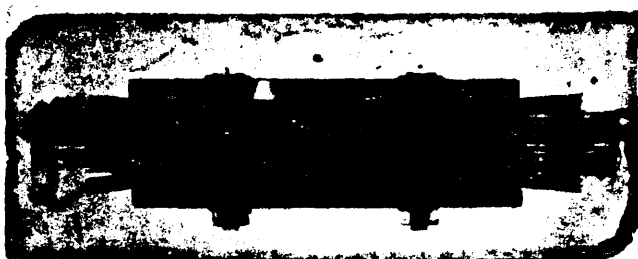
1/ Detalles de construcción

I - Lamina de plástico

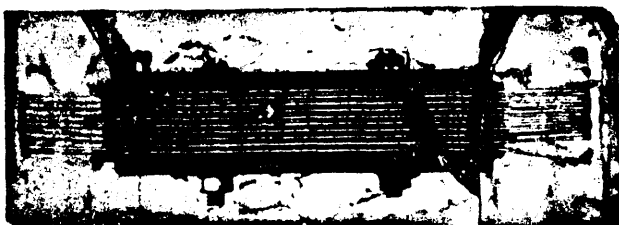


Aspecto de la célula una vez montada

FIG. 7.- Esquema de la disposición de elementos en la célula de corrosión.



a)



b)

FIG. 8.- Fotografías de las células multilaminares

- a) En buen estado
- b) Célula agrietada e inutilizada al penetrar la humedad por los resquicios y cortocircuitar las láminas por la parte inferior.

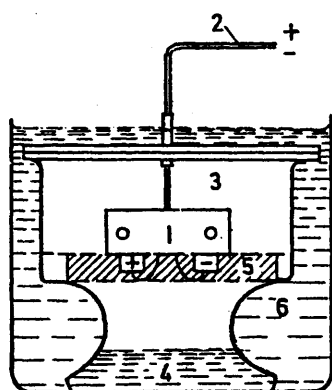


FIG. 9.- Esquema del recipiente hermético en el cual se introducía la célula multilaminar, para el seguimiento de la corrosión en atmósfera controlada.

(1) célula multilaminar; (2) conductores; (3) desecador para producir atmósferas con humedad controlada; (4) solución de ácido sulfúrico de concentración específica; (5) falso fondo perforado para apoyar la célula; (6) baño de temperatura constante.

industriales, el SO_4^{2-} es el que actúa directamente sobre el metal, pues se forma rápida y cuantitativamente por reacción del SO_2 de la atmósfera con las delgadas capas de electrolito que existen sobre las superficies metálicas en los periodos activos de corrosión atmosférica (79). Este punto se analizará con más detalle posteriormente.

El conjunto célula-recipiente hermético se sumergía en un baño de agua termostatzado a 30°C , salvo en contados casos que se ensayaron otras temperaturas.

Los ensayos descritos complementaron los efectuados en un ambiente natural, concretamente exponiendo las células multilaminares a la atmósfera urbana de Madrid, en una estación situada en la azotea del CENIM, única que permitía la aplicación de técnicas electroquímicas bajo condiciones climatológicas reales.

Las intensidades instantáneas de corrosión se determinaron por medida de la resistencia de polarización

$$I_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = B \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad [26]$$

según el método desarrollado por Stern (73) y posteriormente modificado por Marsh (74) para utilizarlo con dos electrodos idénticos, prescindiendo del electrodo de referencia. En esta variante el electrodo auxiliar, que debe ser idéntico al de trabajo, actúa simultáneamente como electrodo de referencia, de modo que la polarización impuesta potenciostáticamente entre los electrodos de trabajo y referencia se reparte por igual en ambos, con lo que la expresión de Stern adopta la siguiente forma:

$$I_{\text{corr}} = B \cdot \frac{2 \Delta I}{\Delta E} = \frac{2 B}{R_p} \quad [27]$$

donde R_p es la resistencia de polarización (Voltios/Amp.) y la constante B función de las pendientes catódicas y anódicas de Tafel, β_c y β_a , respectivamente. I_{corr} vendrá dada en Amp., o Amp/cm² si se considera la unidad de superficie.

En la práctica se imponía, como es habitual (13), una polarización $\Delta E = \pm 10$ mV y se medía el ΔI correspondiente. Para la constante B se eligió un valor intermedio de $2,6 \cdot 10^{-2}$ V, con lo cual, en teoría, el factor de error en la estimación electroquímica de la velocidad de corrosión (I_{corr}) no debe ser superior a dos (80).

Como dificultad esencial para la aplicación del método se preveía la elevada resistencia óhmica de las capas superficiales de humedad, al menos al principio de la exposición, cuando aún no estuviesen saturadas de productos de corrosión. Esta elevada resistencia puede falsear las medidas de R_p (13) (81)(82), de forma que una fracción apreciable del ΔE impuesto cae en ella, en lugar de actuar modificando la reacción de corrosión. La utilización de un potenciostato capaz de compensar la caída óhmica entre los electrodos de referencia y de trabajo eliminó este posible error (81).

Cierto que la técnica experimental ofrece ciertas limitaciones aún no resueltas de modo totalmente satisfactorio, no obstante, se ha progresado mucho, si bien a costa de un esfuerzo considerable.

Las células primeramente construidas, según el esquema de la figura 10a, con láminas aislantes de iguales dimensiones que

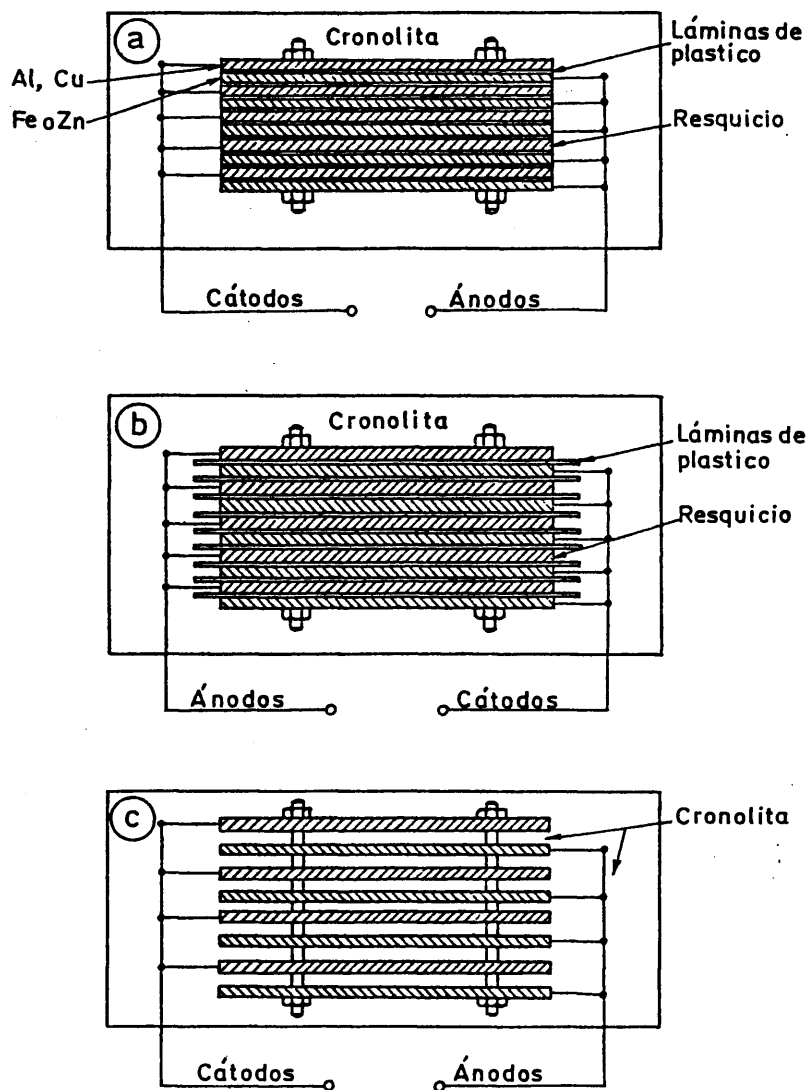


FIG. 10.- Distintos esquemas de las células electroquímicas empleadas en la investigación presente. La mayor parte de los datos se tomaron con células construidas según el esquema b.

las metálicas, terminaban por suministrar valores de I_{corr} demasiado altos, tras un corto periodo de buen funcionamiento, debido a una condensación en el resquicio entre la cronolita y el extremo de las chapas y láminas aislantes, favorecida por fenómenos de capilaridad. En condiciones de elevada agresividad los errores podían ser tolerables, pero totalmente inadmisibles en ambientes poco o nada agresivos, en los que conducían a estimaciones de la velocidad de corrosión varios órdenes de magnitud superiores a las reales. Las células estropeadas resultaban prácticamente irreuperables, a causa de la envuelta de cronolita polimerizada.

El problema se resolvió prolongando las láminas aislantes unos cuantos milímetros, según muestra el esquema 10 b, de forma que se hacía mucho más improbable el cortocircuito de ánodos y cátodos contiguos por la humedad condensada en los resquicios.

La construcción de células con la misma cronolita actuando como aislante eléctrico, con cada chapita metálica encerrada en una "especie de sobre" (figura 10c)(83), evita la posibilidad de cortocircuitos en los extremos y da excelentes resultados con capas visibles de humedad, pero al exigir una separación mayor entre chapas contiguas, para que penetre entre ellas la cronolita, dificulta la continuidad eléctrica entre ánodos y cátodos cuando las capas superficiales de electrólito provienen de la adsorción.

Esta última dificultad impide la obtención de datos, en ocasiones, también con las células que utilizan las láminas de plástico como aislantes eléctricos, al interrumpirse en ellas la capa superficial de electrólito. Tales problemas desaparecen al adicionar soluciones contaminantes que, por sus características higroscópicas, garanticen la continuidad de la capa de humectación entre láminas metálicas contiguas.

Las células descritas son apropiadas para la aplicación del método de resistencia de polarización, dado que las curvas de polarización son lineales en un pequeño entorno del potencial de corrosión, pero no lo son para el trazado de curvas completas de polarización, puesto que mas alla de unos pocos mV se abandona el carácter lineal y se desconoce el reparto entre los ánodos y los cátodos del ΔE impuesto por el potencióstato, con lo que se pierde una información adicional que puede ser valiosa para una mejor comprensión del mecanismo del proceso. Tratando de superar esta limitación se ha modificado el diseño de las células, dejando una lámina aislada, que no reciba polarización, para que actue de electrodo de referencia y se han obtenido con este nuevo modelo curvas completas de polarización.

Comprendemos que, a pesar de no recibir polarización del potencióstato, el potencial de la lámina que actua de electrodo de referencia puede modificarse algo por fenómenos de polarización inducida, pero la idea nos parece util y que puede representar un primer eslabón en el desarrollo de modelos que simulen la realidad cada vez mejor. En todo caso, los errores son muy inferiores a los que se obtienen con los electrodos de referencia clásicos existentes en el comercio, que requieren una gota de solución salina para asegurar el contacto eléctrico, la cual distorsiona de tal modo las medidas que no guardan relación alguna con la realidad.

No acaban con las enumeradas las dificultades encontradas, pero en aras de la necesaria economía de tiempo y espacio renunciamos a describir mas.

Digamos, finalmente, que aunque se ensayaron distintos acabados superficiales, desde el pulido con pasta de diamante hasta el papel esmeril 1C, salvo que se haga constar lo contrario se utiliza esta última preparación, tratando de reproducir el

estado grosero de superficie común en muchas aplicaciones industriales. Al término del desbaste las células se limpiaron con acetona y se almacenaron en desecadores con CaCl_2 hasta su utilización.

3.2.2. Ensayos gravimétricos.

Estos ensayos se programaron para obtener una información segura sobre aspectos de la corrosión atmosférica insuficientemente conocidos en primer lugar y, en segundo, como comprobación y contraste de los métodos electroquímicos cuantitativos de estudio de la corrosión atmosférica desarrollados en esta investigación.

Las probetas se cortaron en todos los casos de chapas de 0,5 mm de espesor, se lijaron con papel esmeril 1C, dejando un grado basto de acabado, tal como suele ser corriente en la mayoría de las aplicaciones industriales. A continuación se limpiaron con acetona y se almacenaron en desecadores con CaCl_2 hasta su utilización.

Los experimentos se realizaron por triplicado, exponiendo probetas de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ de Al, Cu, Fe y Zn, a la acción de una atmósfera saturada de humedad; de otra del 80% H.R. que, al reproducir con mayor fidelidad los ambientes naturales, quizás ofrezca datos de mayor valor práctico que los relativos al 100% H.R. y de otra atmósfera saturada de humedad en la que se adicionaba, además, la cantidad de agua necesaria para formar una capa de electrólito de $100 \mu\text{m}$ de espesor, tratando de simular los periodos de lluvia y de rocío en ambientes naturales.

En las atmósferas del 80% y 100% H.R. las probetas se disponían tal como indica la figura 11, colocándose horizontales y con la cara inferior enmascarada por una cinta adhesiva las provistas de capas de agua de $100 \mu\text{m}$ de espesor.

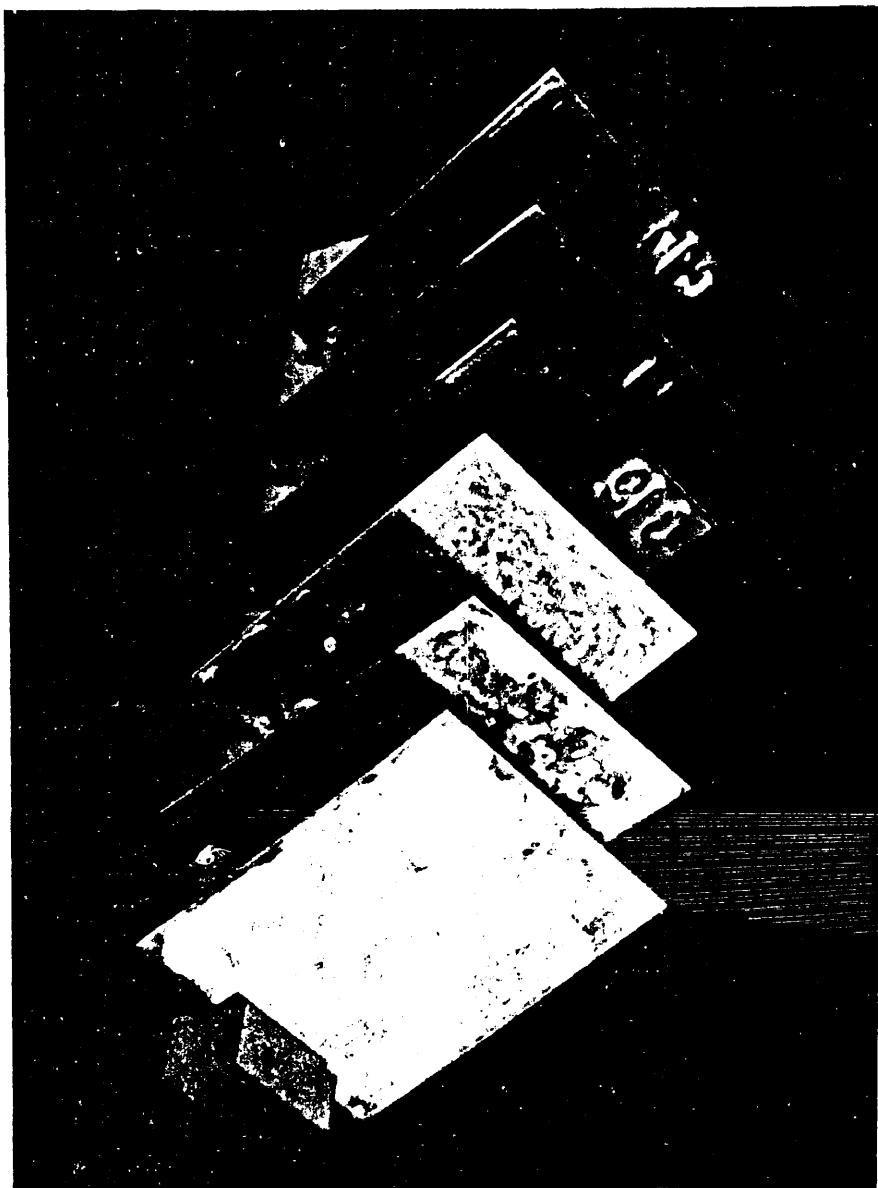


FIG. 11.- Disposición de las probetas ensayadas gravimétricamente con capas de humedad adsorbida.

Se ensayaron cuatro niveles de contaminación: 0, 20, 50 y 100 mg/ m².día de NaCl o de SO₂ y todas las combinaciones posibles entre ellos.

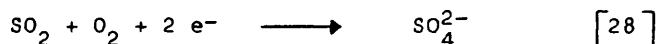
El programa acabado de exponer supone la preparación de 576 probetas y un trabajo considerable, puesto que la contaminación se añadía un par de veces por semana y, al tiempo de añadirla, se secaban y pesaban las probetas, siguiendo la evolución de la corrosión con el tiempo por el aumento de peso debido a la acumulación de productos de corrosión.

La adición de contaminantes dos veces por semana representa una solución de compromiso, entre la multiplicación de trabajo que resulta de adiciones más frecuentes, y el falseamiento y distorsión del fenómeno natural que se derivaría de añadir grandes cantidades de estimuladores tras periodos prolongados de tiempo. La misma solución ha sido ya adoptada anteriormente por prestigiosos investigadores (84), llegándose con ella prácticamente a idénticos resultados que con adiciones diarias de cloruros o SO₂.

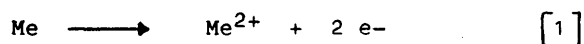
En cuanto a la cantidad de contaminantes, podría argumentarse que en atmósferas industriales muy fuertes, en lugares inmediatos a la costa donde los vientos dominantes se dirigen hacia tierra, o donde alcancen las salpicaduras de agua de mar, pueden encontrarse concentraciones superiores a 100 mg/ m².día de SO₂ o NaCl, respectivamente, pero no se pretende analizar casos extremos, sino obtener información de validez general.

Podría cuestionarse, asimismo, que se simule el efecto del SO₂ atmosférico mediante adiciones de sulfatos de los metales estudiados, algo que parece en principio arbitrario. Veamos las razones que han conducido a elegir esta forma de operar:

- 1º - La probada acción catalítica del SO_2 con el hierro, que por reacción con las capas superficiales de humedad constituye H_2SO_4 , el cual cataliza el proceso sin consumirse en él (25) (figura 3). Lo mismo dará pues añadir SO_2 que el SO_4^{2-} equivalente y éste se controla mucho más fácilmente.
- 2º - El hecho de que los productos de corrosión del Fe, Cu y Zn favorezcan la rápida oxidación del SO_2 según la reacción:



resultando que el agente estimulador de la corrosión en atmósferas contaminadas es el ion sulfato y no el anhídrido sulfuroso (85). Teniendo en cuenta el proceso parcial anódico



el fenómeno de corrosión atmosférica se ajustaría a la reacción global [14] o, si el mecanismo es catalítico, al ciclo reproducido por las reacciones [12] y [13]

- 3º - Que la oxidación del SO_2 según la reacción [28] sea cuantitativa en presencia de herrumbre aun para concentraciones muy grandes y, en contacto con extractos de productos de corrosión del Cu o Zn, para contenidos $\ll 1$ ppm de SO_2 en la atmósfera (79)(86), nivel de contaminación que corresponde a ambientes fuertemente industriales (85).
- 4º - La comprobación experimental con probetas de los cuatro metales estudiados, en ensayos previos realizados en atmósfera saturada de humedad, de que se llega prácticamente a los mismos resultados con adiciones de sulfatos, que desprendiendo una cantidad equivalente de SO_2 .

Posiblemente el procedimiento elegido no sea el óptimo, a pesar de las razones aducidas en su apoyo, pero sí proporciona una seguridad de que todo el contaminante actúa sobre la superficie elegida, lo que, unido a la regulación de la H.R. y de la temperatura, daba lugar a atmósferas de agresividad constante. En todo caso, la simulación de los ambientes naturales industriales es mucho mejor que la frecuentemente utilizada de sustituirlos por una solución de Na_2SO_4 0,1 N (87)(88), que si bien permite la aplicación de técnicas electroquímicas sin dificultades, sustituye las capas de electrólito extremadamente finas, responsables de la corrosión atmosférica, por otras que no guardan ninguna relación con ellas, con todos los riesgos que ello comporta.

3.2.3. Papel atribuible a las capas de productos de corrosión.

A pesar de que existen, según se ha expuesto ya anteriormente, razones poderosas para dedicar atención a los productos de corrosión, se olvida con frecuencia, o se minimiza, su papel. Para ver hasta qué punto las características de las capas superficiales influyen sobre la corrosión, se programaron ensayos con probetas precorroidas durante un mes en ausencia de contaminación, con 100 mg/m². día de SO_2 , o de NaCl y con ambas contaminaciones, de forma que se tuvieran en cuenta las posibilidades extremas. Por exposiciones sucesivas a distintas HR, alternadas con periodos de secado sobre H_2SO_4 concentrado, se obtuvieron datos sobre el espesor de las capas de electrólito en cada caso, sobre la persistencia del efecto agresivo de los estimuladores de corrosión y sobre las HR_{crit} aproximadas, en función de la naturaleza de las capas de productos de corrosión formadas.

Así mismo, el seguimiento de la cinética en los primeros momentos de corrosión, con los métodos electroquímicos propuestos, ha proporcionado una información valiosa para esclarecer si es la naturaleza del metal, o la calidad de las capas que lo recubren, la causa principal de las acusadas diferencias de comportamiento entre el hierro y los metales no féreos.

3.3. TECNICAS COMPLEMENTARIAS

Aunque no sea objetivo perseguido en este trabajo el estudio de la composición de las capas de productos de corrosión, punto fundamental de otras investigaciones (31)(89)(90) y (91), por ejemplo, teniendo en cuenta que, en gran parte, las condiciones experimentales impuestas suponen una novedad, sin afán de exhaustividad, sino meramente con fines prospectivos, se realizaron determinaciones por difracción de rayos X de la composición de las capas en condiciones extremas, para detectar la posible aparición de algún producto de corrosión no determinado con anterioridad.

Las mismas condiciones extremas se seleccionaron para realizar el estudio morfológico de las capas de productos de corrosión con el microscopio electrónico de barrido, aprovechando el gran poder de resolución de esta técnica y su profundidad de foco, que permiten una detallada visión interna de la topografía microespacial, capaz de proporcionar un complemento valiosísimo de los datos cinéticos, facilitar la interpretación de los mismos y hacer posible, en simbiosis con ellos, considerables avances en la ciencia de la corrosión. Las facilidades que esta nueva herramienta pone en manos del investigador parecen ideadas exprofeso para superar la tendencia, rutinaria en la corrosión, de "medirse a si misma" y conceder en el sistema heterogéneo metal-producto

de corrosión-medio agresivo. la atención que merece a la fase intermedia, fase que puede condicionar decisivamente la acción del medio sobre el material metálico y que, en frase del Dr.F.A. Calvo "está pidiendo que se la considere como lo que es, un producto y no como un subproducto" (83).

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

4.1.1. Comportamiento en atmósferas naturales en presencia de capas visibles de humedad

Siempre que se observaban sobre los metales capas visibles de humedad, de la procedencia que fueran, el método electroquímico propuesto se mostró capaz de captar sin dificultad todas las modificaciones que los cambios climatológicos imponen en la cinética de corrosión. Buena muestra de ello lo constituyen las figuras 12, 13, 14 y 15 que reproducen la evolución de la velocidad de corrosión (i_{corr}) con el tiempo en periodos de minutos, horas, días y años.

En las figuras 12 y 13 se comprueba la transcendencia de la formación y destrucción de las capas superficiales de electrólito a la hora de condicionar la corrosión de los metales en la atmósfera, al recoger los cambios que tienen lugar en la i_{corr} durante los fenómenos de humidificación y secado.

En las figuras 14 y 15, a donde se han trasladado los resultados correspondientes exclusivamente a los momentos en que una capa visible de humedad existía sobre la superficie de los metales expuestos, se comprueba que las velocidades iniciales de corrosión del Fe y los metales no férreos son del mismo orden (figura 14). Las diferencias que rápidamente se establecen deben atribuirse, pues, a los productos de corrosión formados, cuyo efecto protector se manifiesta en un plazo muy breve para el Al, Cu y Zn, de días o incluso de horas y en otro de años para el Fe (figura 15) y en forma menos acusada (considérese la escala semilogarítmica en un caso y lineal en otro).

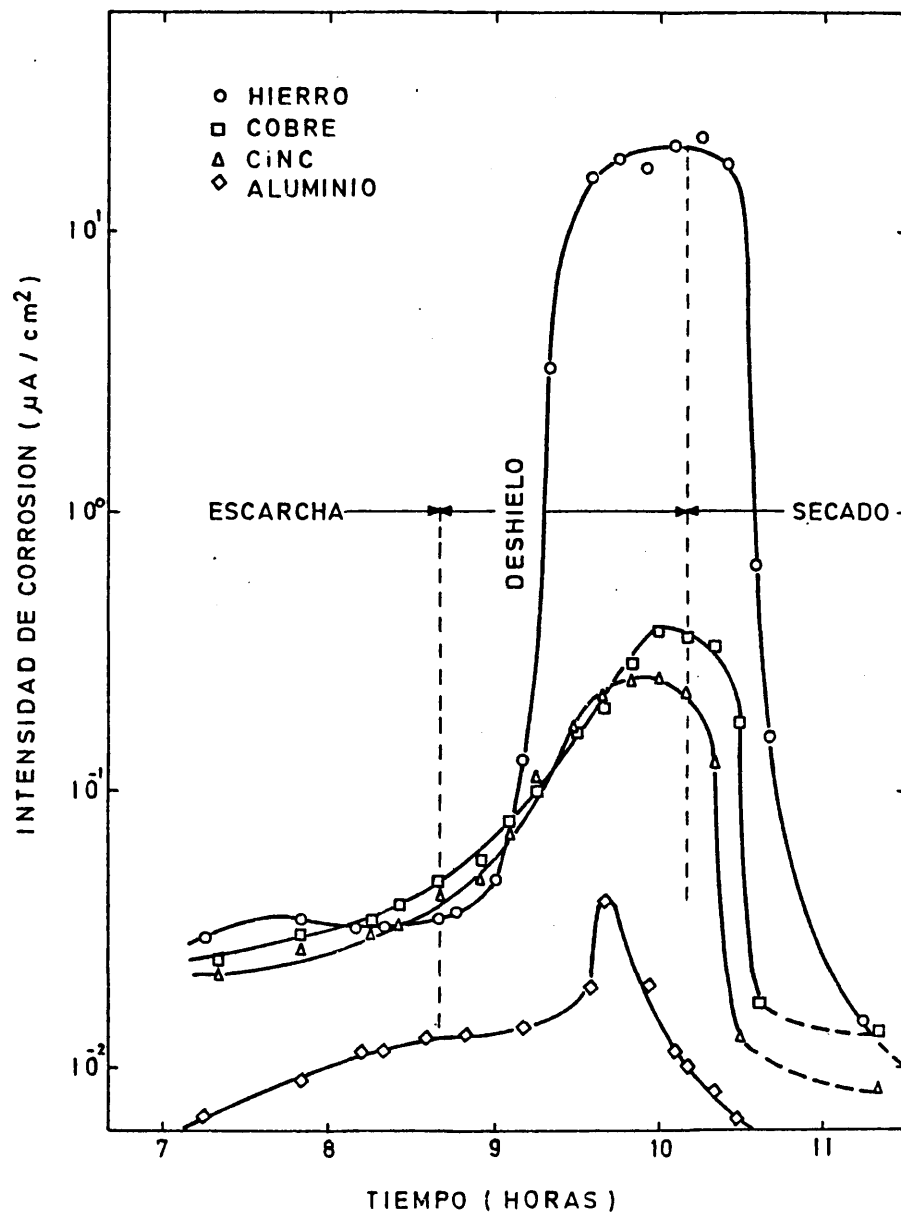


Fig. 12.- Respuesta de las células en presencia de escarcha y durante su deshielo y el secado subsiguiente.

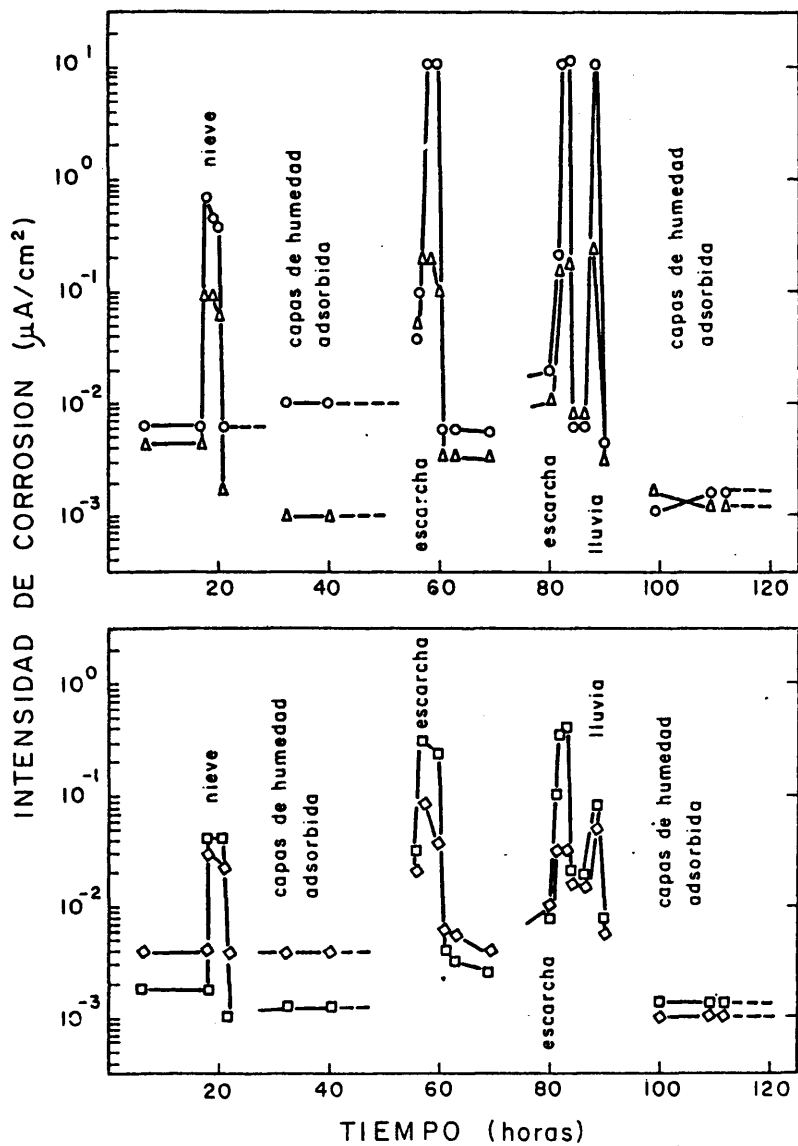


Fig. 13.- Intensidades instantáneas de corrosión medidas sobre células expuestas a la atmósfera en la azotea del CENIM. \circ Fe, Δ Zn, \square Cu y \diamond Al

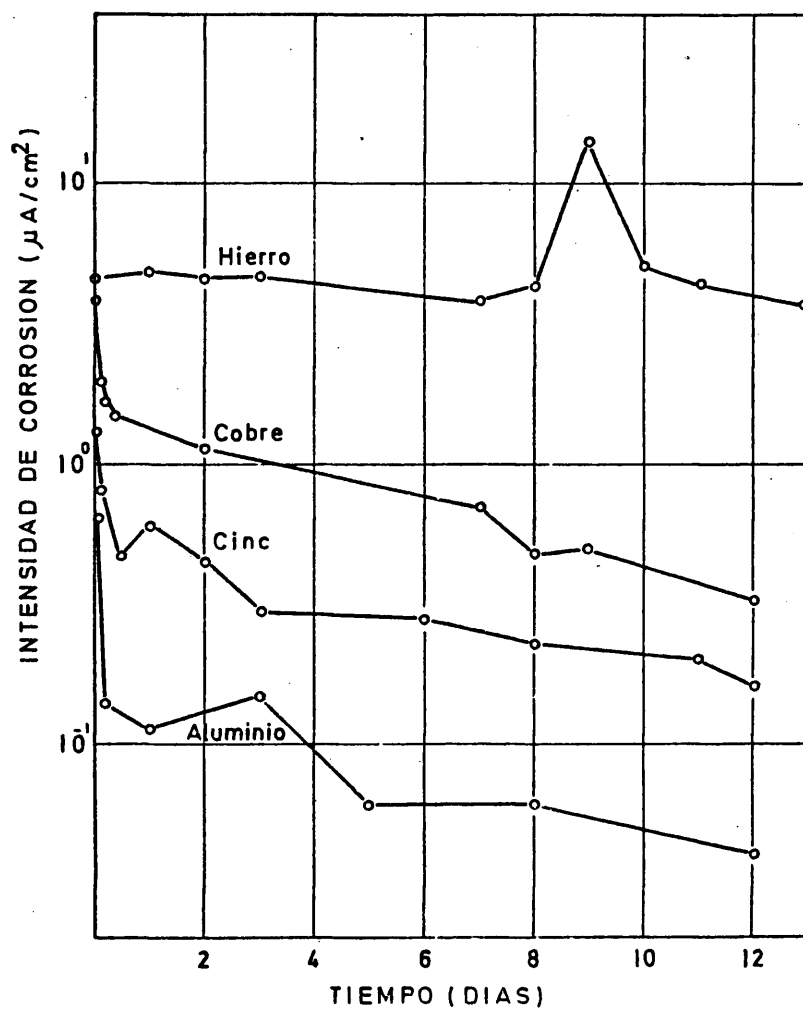


FIG.14.- Evolución de la I_{corr} con el tiempo para células de distintos metales en presencia de capas de humedad visibles. Los datos indican tendencias pero no dan idea exacta de resistencias relativas frente a la corrosión, pues la exposición se inició para cada metal en un día diferente.

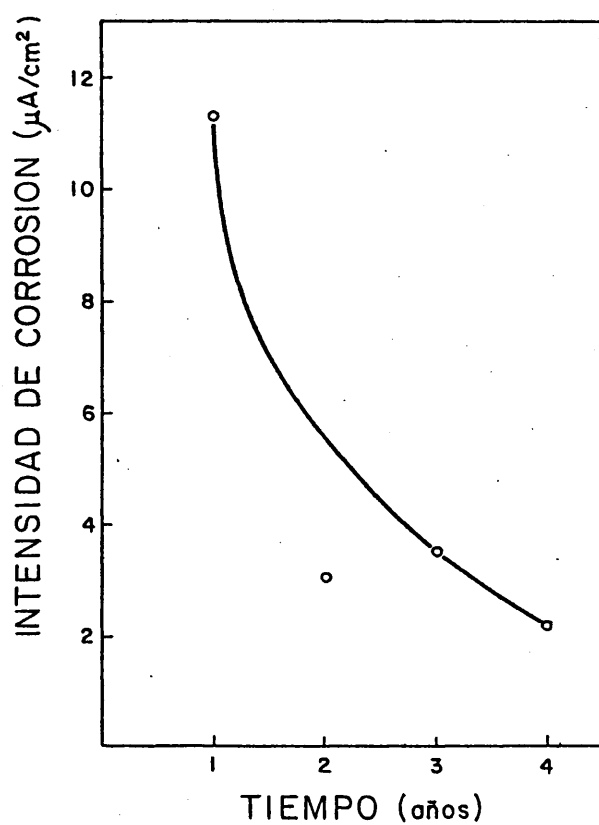


Fig. 15.- Variaciones en la cinética de corrosión estimada electroquímicamente para el Fe, cuando está cubierto de una capa visible de humedad.

Contrastada la importancia de las características de los productos de corrosión y de la presencia o ausencia de capas de electrólito superficiales, lo que no se ha revelado de importancia en modo alguno comparable es el hecho de que las capas de humedad provengan del rocío, deshielo de la escarcha, niebla o precipitaciones en sus variadas formas, obteniéndose i_{corr} comparables en unos casos y otros.

El histograma de la figura 16, que condensa los resultados relativos al primer año de exposición de una célula multilaminar de Fe en la azotea del CENIM, refleja la distribución de i_{corr} en presencia de capas de humedad visibles. Seguramente la notable dispersión de valores es más efecto de las variaciones en la temperatura y, sobre todo, contaminación ambiental, que reflejo de la distinta procedencia de la capa superficial de electrólito, como queda patente en la tabla IV.

Al solapar los valores de i_{corr} debidos al rocío, lluvia o escarcha, en la tabla V, donde se comparan los datos de todos los metales estudiados, se considera un valor medio global de la i_{corr} para cada uno de ellos. Puede comprobarse que la velocidad de corrosión del Fe es entre uno y dos órdenes de magnitud superior a la del Zn o el Cu, que se atacan a parecida velocidad, y que la diferencia es aún más acentuada con respecto al Al. El producto de estas velocidades medias de corrosión, por la fracción del tiempo total que representa al año la suma de todos los periodos de humectación, proporciona un método aproximado de estimar la corrosión atmosférica, en la localización geográfica que se considere.

En la figura 17 se ofrece el histograma relativo al cuarto año de exposición de la misma célula que sirvió para la

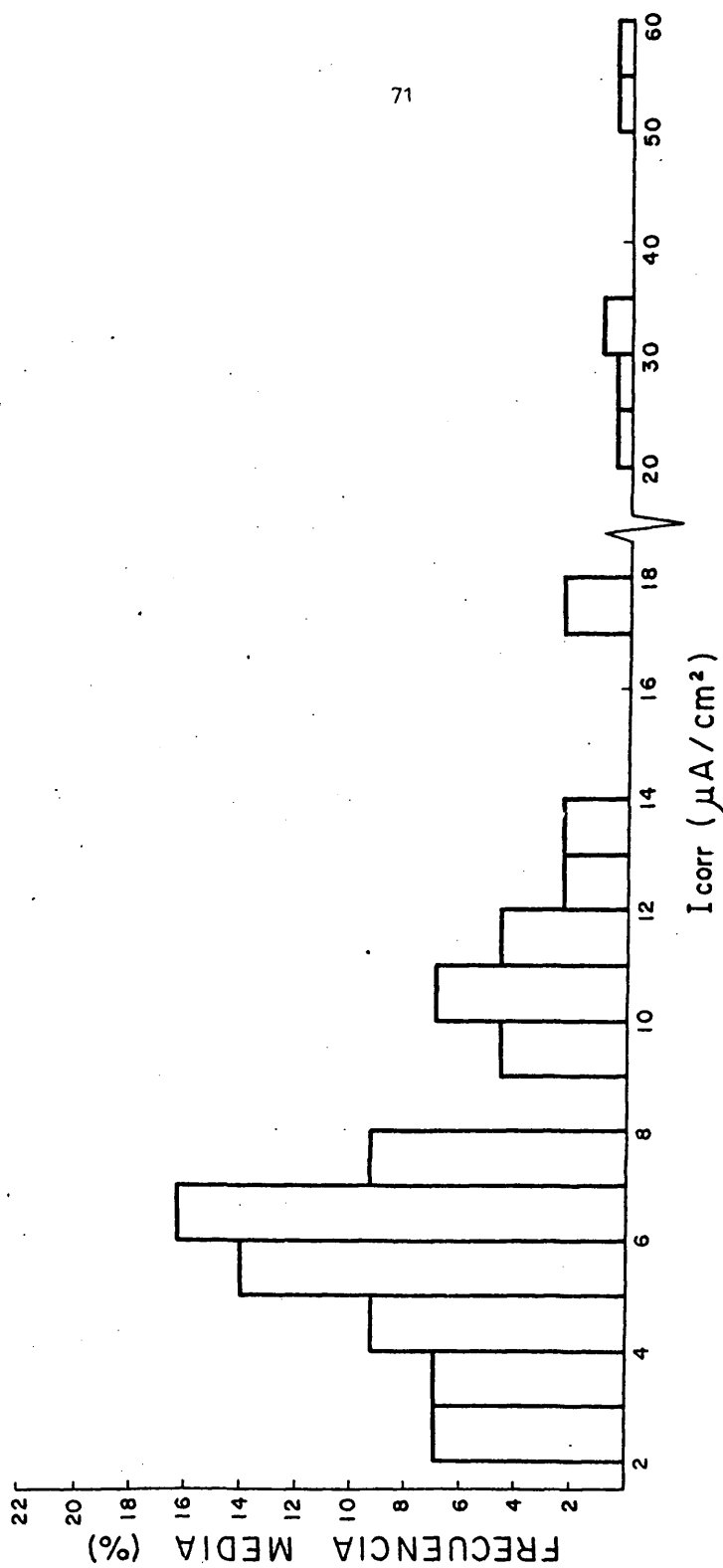


Fig. 16.- Distribución de las intensidades de corrosión, estimadas electroquímicamente para el Fe, en presencia de capas de agua visibles (lluvia, rocío, escarcha...), durante el primer año de exposición en la atmósfera de la azotea del CENIM. Los valores superiores a $14 \mu A/cm^2$ corresponden a días de contaminación anormalmente alta.

Tabla IV.- Valores de la i_{corr} media y de la desviación típica para una célula de Fe en función de la procedencia de la capa de electrolito superficial.

PROCEDENCIA DE LA CAPA DE ELECTROLITO	i_{corr} media $\mu A/cm^2$	DISPERSION TIPICA	V_{corr} media $mg/dm^2.día$
LLUVIA	15,59	7,6	39,1
ROCIO	8,28	3,4	20,8
FUSION DE LA ESCARCHA	11,62	4,3	29,1

Tabla V.- Valores de la i_{corr} media y de la desviación típica, en presencia de capas visibles de humedad, para células expuestas a la atmósfera durante un año en la azotea del CENIM. Comparación de la penetración calculada para un $\tilde{L}_t = 2600$ h/año con la real.

METAL	i_{corr} media $\mu A/cm^2$	DISPERSION TIPICA	PENETRACION ELECTROQUIM. $\mu m/año$	PENETRACION GRAVIMETRICA $\mu m/año$
HIERRO	11,3 (7,07)*	12 (3,33)*	39,3	48
CINC	0,191	0,072	0,86	1,27
COBRE	0,249	0,143	0,87	1,07
ALUMINIO	0,035	0,018	0,114	0,18

* El valor entre paréntesis resulta de no considerar en los cálculos los días en que una contaminación muy elevada conduce a valores de i_{corr} muy por encima de los habituales (figura 16).

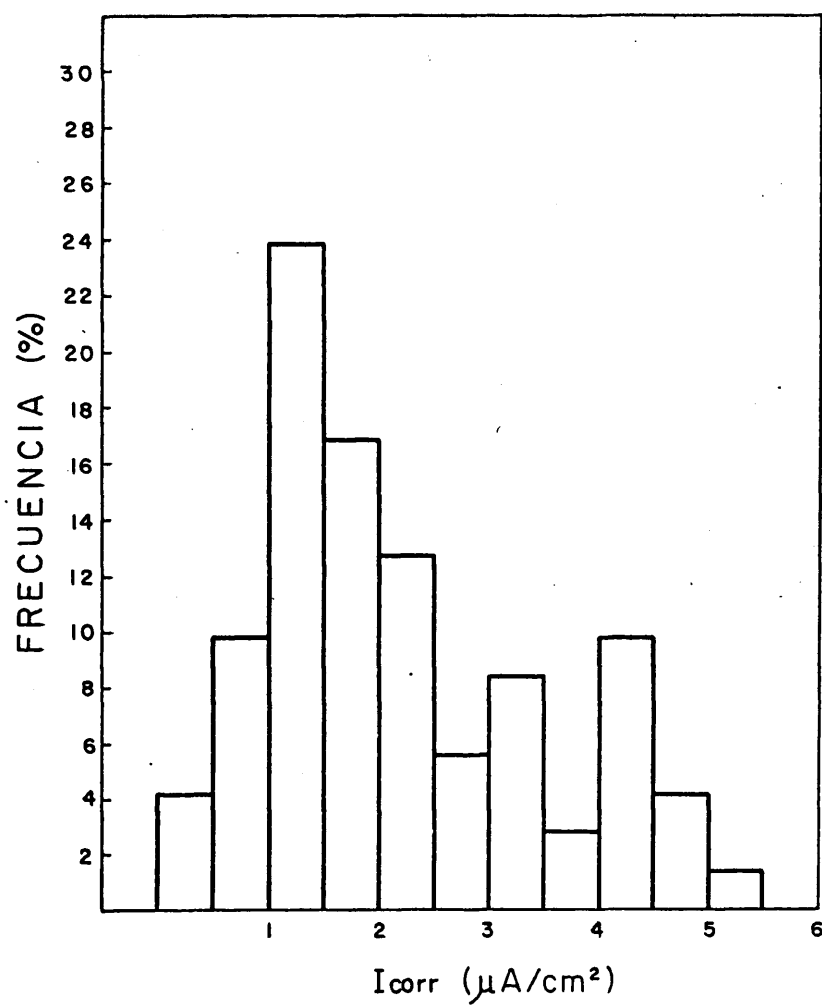


Fig. 17.- Efecto sobre la velocidad instantánea de corrosión de capa visible de líquido procedente de lluvia, rocío y deshielo de la escarcha. En una célula de Fe el cuarto año de exposición.

construcción del reproducido en la figura 16. A pesar de que la reducción en la velocidad de corrosión es evidente, su valor se conserva muy por encima de los correspondientes a los metales no férreos.

En los histogramas de las figuras 16 y 17, para no conceder distinta valoración a los datos de un día con respecto a otro cualquiera, se computó únicamente un valor representativo de i_{corr} para cada día en que las condiciones atmosféricas permitieron la formación de capas visibles de humedad sobre las células.

4.1.2. Comportamiento en atmósferas naturales en presencia de capas de humedad adsorbida

La desaparición del rocío nocturno, o la escarcha, cuando descubre el sol o se eleva la temperatura, o el secado por efecto del aire cuando cesa de llover hace que, con frecuencia, se pase muy rápidamente, en los ensayos de exposición naturales, de las condiciones en que existen capas visibles de humedad a $HR < HR_{\text{crit}}$, al desaparecer tales capas, haciendo difícil la determinación del efecto de la HR en la cinética de corrosión. No obstante, cuando ha sido posible conseguir datos estos, como demuestra la figura 18 están de acuerdo con lo esperado, empezando a estimarse i_{corr} significativas a HR del orden del 70-80%, si bien la ausencia de cloruros y la moderada contaminación por SO_2 hace que, en ausencia de capas visibles de humedad, las i_{corr} sean reducidas, aún a HR cercanas a la de saturación.

Sobre la dispersión de los resultados influyen numerosos factores, como puedan ser el nivel de contaminación existente en la atmósfera en el momento de realizar las medidas, o que la evolución de la atmósfera sea hacia humedades relativas crecientes o decrecientes

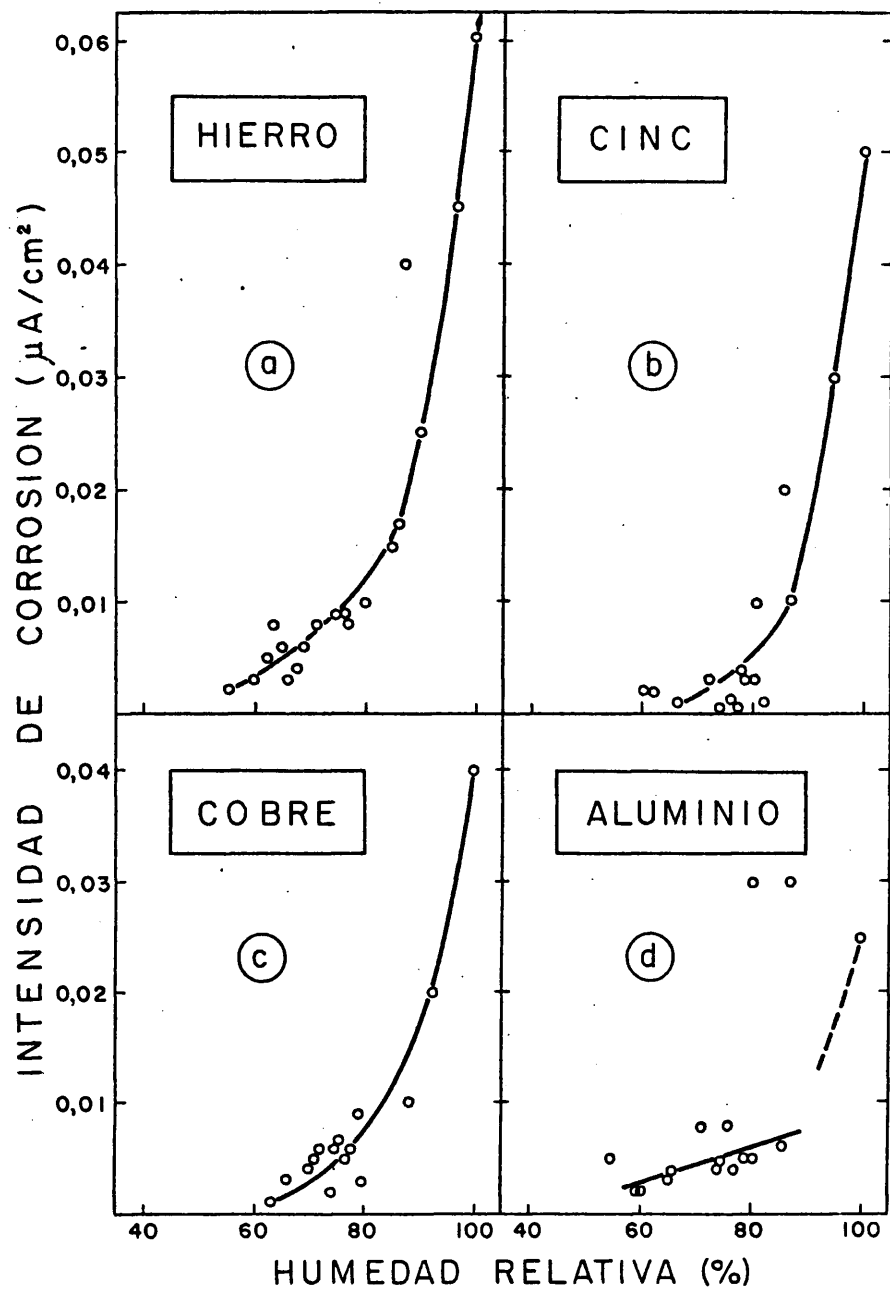


FIG. 18.- Efecto de la Humedad Relativa sobre la velocidad instantánea de corrosión. Estimaciones realizadas con los cuatro metales estudiados durante el periodo: Octubre 79-Marzo 80. Las células estaban expuestas en la azotea del CENIM y no presentaban capa de humedad visible.

pues, dada la natural demora al establecimiento de las condiciones de equilibrio, en el primer caso se tienden a estimar i_{corr} erróneas por defecto y en el segundo por exceso.

4.1.3. Estimaciones electroquímicas en atmósferas controladas

En pequeños recintos de atmósfera controlada se puede imponer la gradación continua de los factores de corrosión que interesen y que no se puede conseguir con los ensayos naturales. Así se logra precisar el efecto de la HR, que depende en gran manera de la historia previa de la célula, como queda patente en la figura 19. En la parte superior de la figura se representa la variación de la i_{corr} con la HR de células precorroidas en la atmósfera y luego expuestas a una atmósfera sin contaminación, concretamente de una célula multilaminar de Fe y otra de Cu, ésta como ejemplo del comportamiento de los metales no férreos. La evolución de la i_{corr} con la HR es totalmente distinta si se toman los datos a las 24 h de añadir 100 mg/m².día de cada uno de los contaminantes, como testimonian las figuras inferiores. En estas condiciones ha sido necesario recurrir a una escala 100 veces más amplia y el carácter higroscópico de los productos de corrosión formados hace que el descenso de la velocidad de corrosión con la HR sea menos abrupto que en ausencia de contaminación.

También es posible evaluar el controvertido papel de la temperatura en la corrosión atmosférica, volviendo a encontrarse que el efecto de este factor de corrosión está fuertemente condicionado por los otros, lo que a estas alturas de la investigación no constituye sorpresa alguna. En la figura 20 se recoge el efecto de la temperatura sobre la corrosión bajo unas condiciones precisas, aunque puede adelantarse que, por lo general, dicho efecto es muy inferior al desempeñado por otros factores de corrosión.

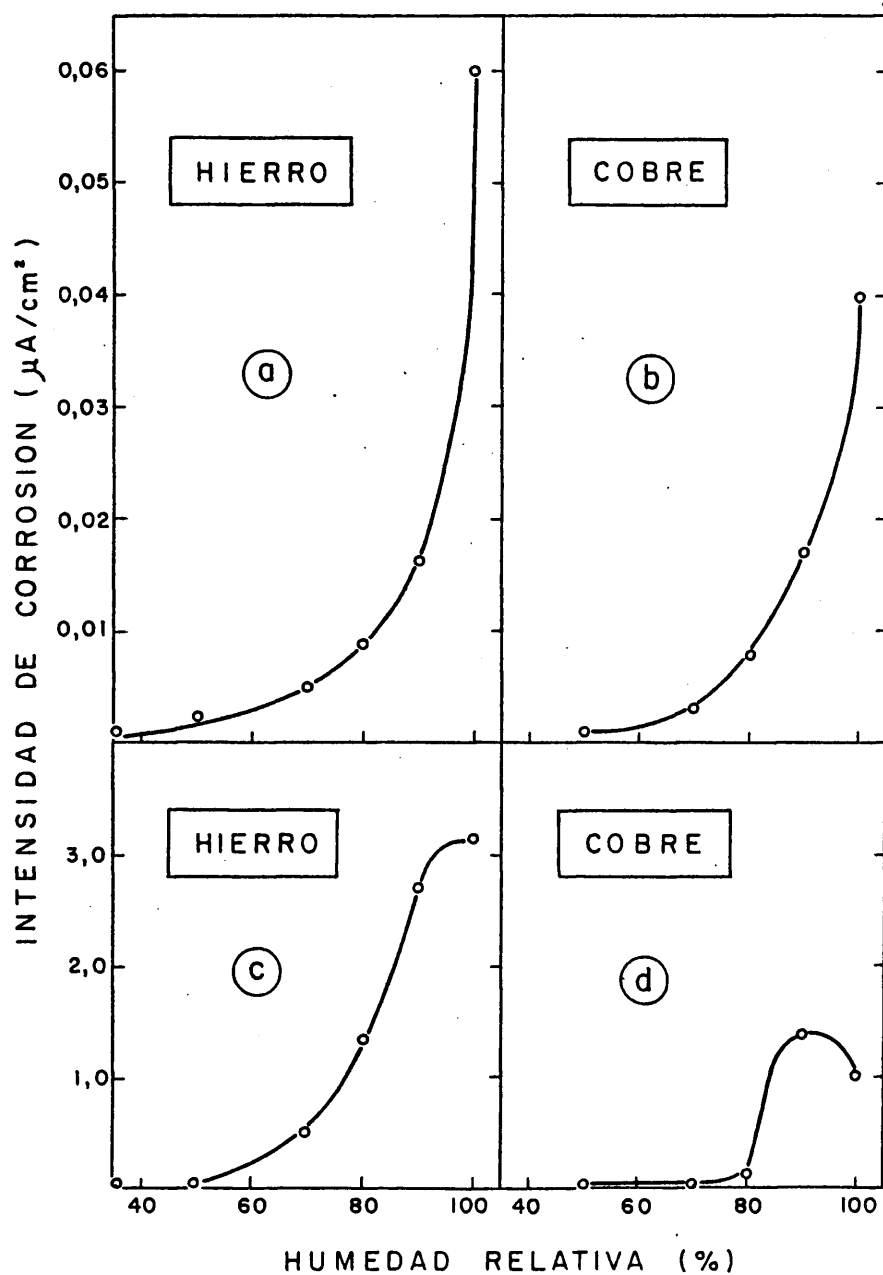


Fig. 19.- Efecto de la HR sobre la velocidad de corrosión de células expuestas en pequeños recintos bajo condiciones controladas. Las gráficas de la parte superior corresponden a células precorroidas en la atmósfera pero no contaminadas y las inferiores a células contaminadas con 100 mg./m².día de SO₂ y 100 mg./m².día de NaCl, 24h. antes de realizar las medidas de Rp.

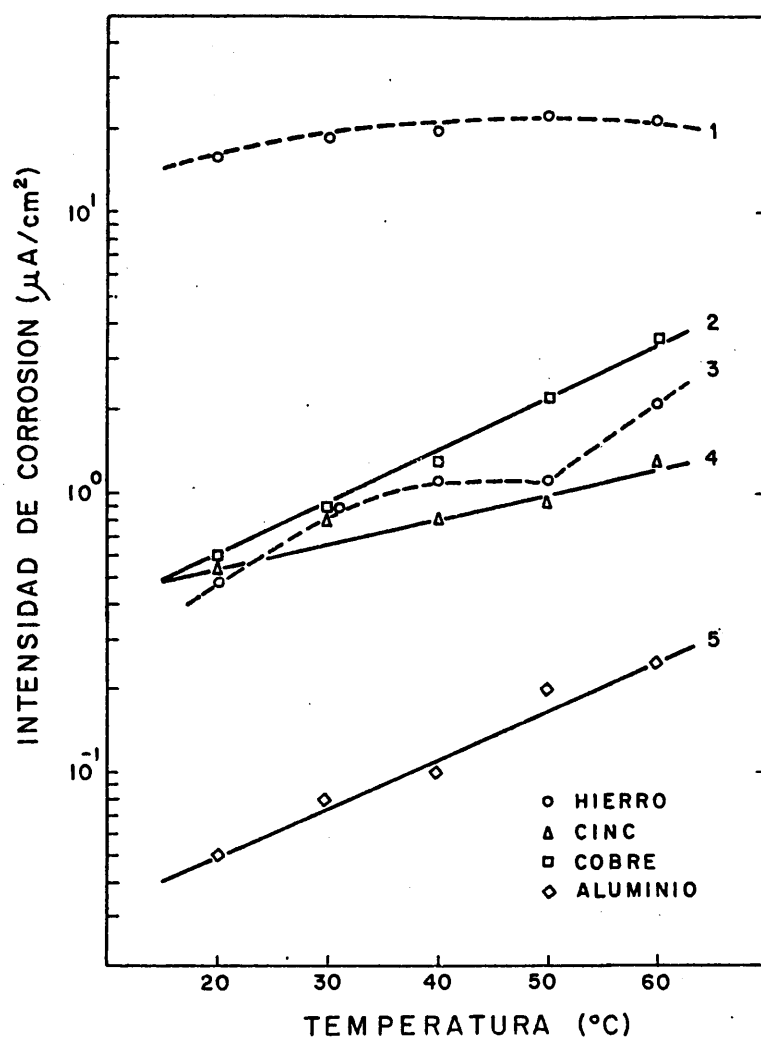


Fig. 20.- Influencia de la temperatura sobre la cinética de corrosión atmosférica de los cuatro metales estudiados. Las células se habían contaminado con $100 \text{ mg}/\text{m}^2$ día de SO_2 y NaCl , empezando a tomarse los datos, a 60°C , 15 días después de la última adición, descendiendo luego 10°C cada día. La línea 3 corresponde a una célula de Fe, precorroida en la atmósfera, a la que no se adicionó ningún contaminante. La HR fué en todos los casos del 100%.

Como ya se hizo constar, se pretendía con el estudio de la contaminación combinada de cloruros y SO_2 cubrir una laguna de la bibliografía. La información obtenida se condensa a continuación gráficamente.

En las figuras 21a y 21b se plasma en diagramas tridimensionales el efecto de la concentración de cloruros y SO_2 , considerados aislada y conjuntamente, sobre la cinética de la corrosión atmosférica del hierro.

La parte superior (figura 21a) se refiere a una atmósfera saturada de humedad y la inferior también a HR = 100%, pero con una adición suplementaria de agua, para formar capas de electrolito de 100 μm de espesor.

Las figuras 22a y 22b, 23a y 23b y 24a y 24b ofrecen, para el Zn, Cu y Al, respectivamente, la misma información que las figuras 21a y 21b para el Fe.

Aunque sea prematuro un análisis de los resultados se quiere llamar la atención sobre los siguientes puntos:

- el distinto orden de magnitud entre las i_{corr} del Fe y los metales no férreos (diferentes escalas en ordenadas de las figuras 21 y 22, 23 y 24),
- la similitud entre los datos relativos al Zn y al Cu,
- la topografía irregular del diagrama correspondiente al Al, siendo su corrosión aún claramente inferior a la del Cu y Zn.

Hay que hacer constar que las medidas de R_p en el caso del Al adolecen de una notable dispersión, quizás como efecto de las fluctuaciones del potencial de corrosión de las células, del mismo orden que las polarizaciones impuestas, lo que resta

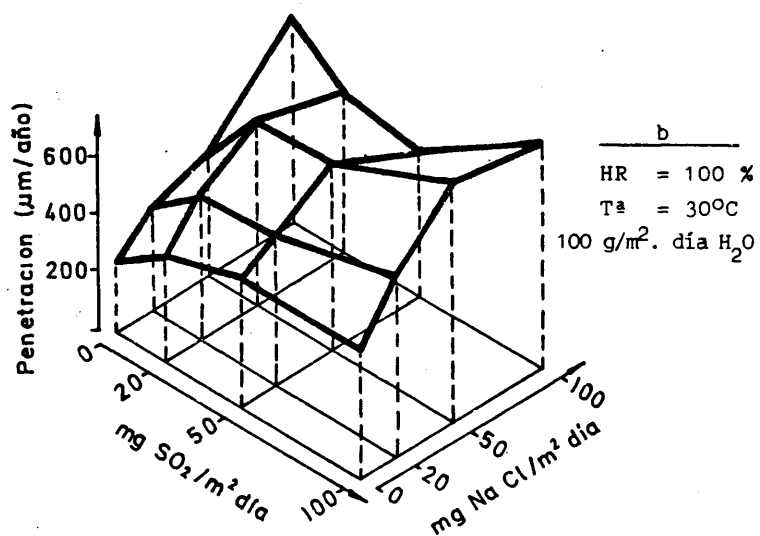
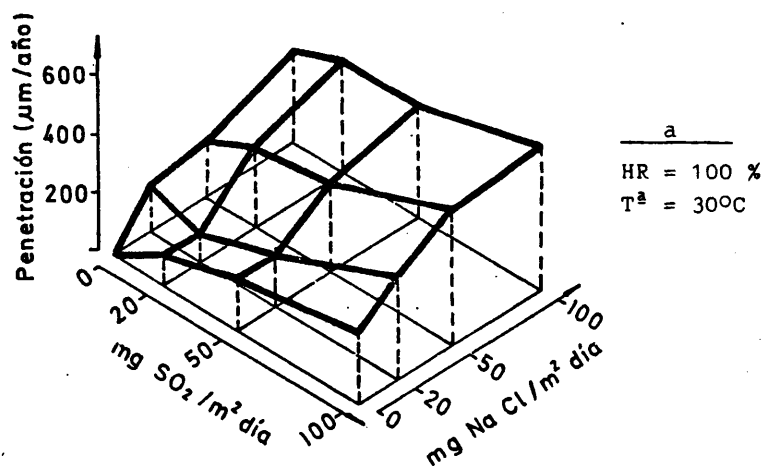


FIG. 21.- Efecto de los cloruros, SO_2 , y combinación de ambos contaminantes, sobre la cinética de corrosión del HIERRO en distintas condiciones de exposición. Estimaciones electroquímicas.

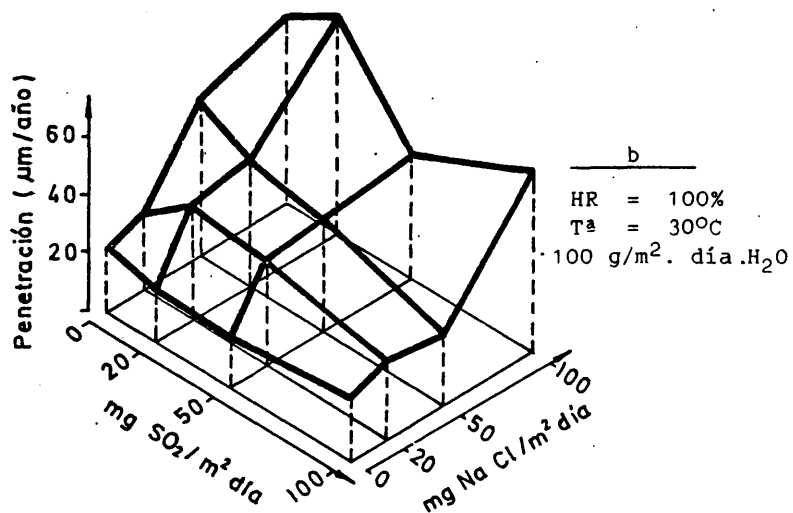
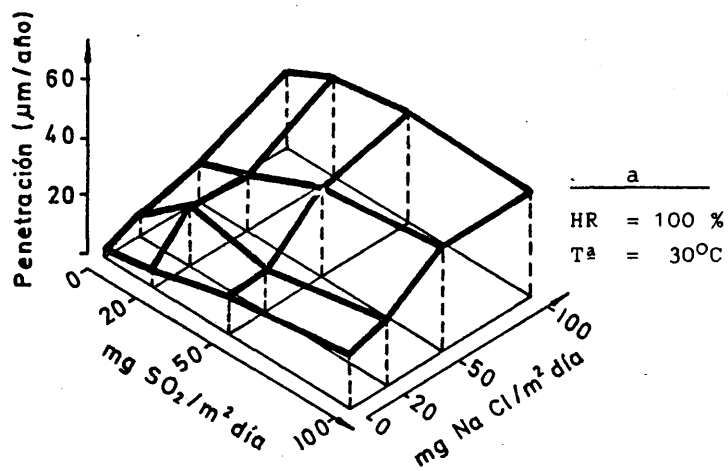


FIG. 22.- Efecto de los cloruros, SO₂ y combinación de ambos contaminantes sobre la cinética de corrosión del CINC en distintas condiciones de exposición. Estimaciones electroquímicas.

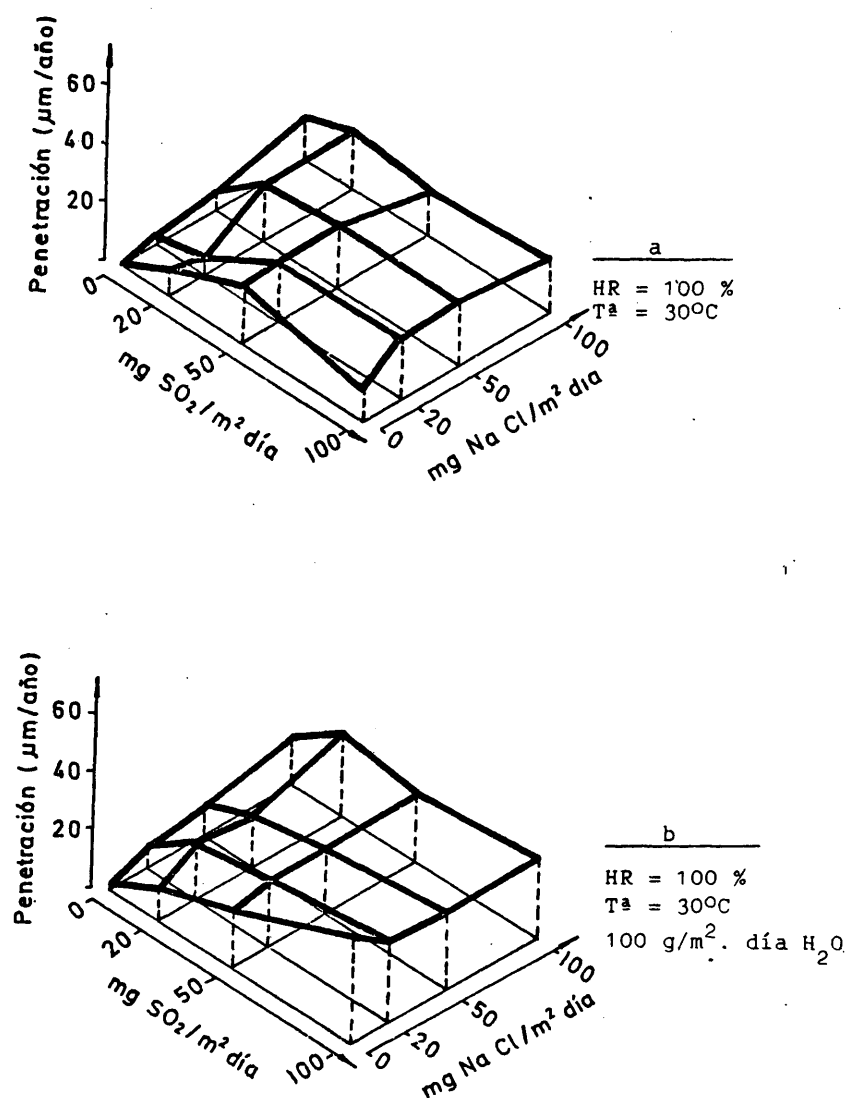


FIG. 23.- Efecto de los cloruros, SO_2 y combinación de ambos contaminantes sobre la cinética de corrosión del COBRE en distintas condiciones de exposición. Estimaciones electroquímicas.

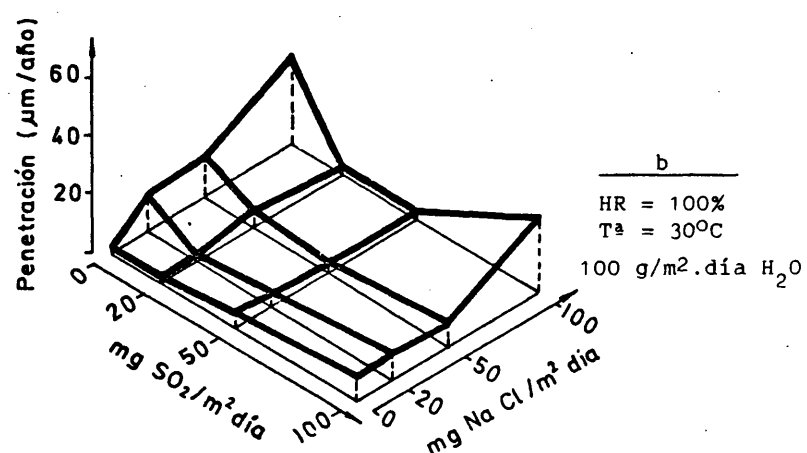
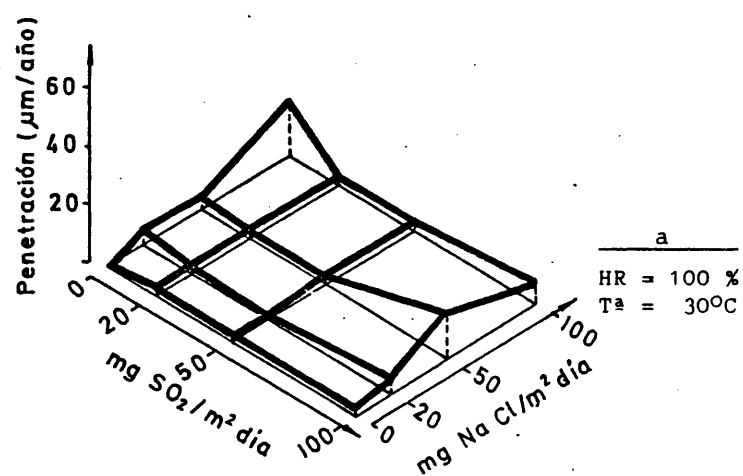


FIG. 24.- Efecto de los cloruros, SO_2 , y combinación de ambos contaminantes, sobre la cinética de corrosión del ALUMINIO en distintas condiciones de exposición. Estimaciones electroquímicas.

fiabilidad a los resultados electroquímicos obtenidos con células multilaminares de Al. Es curioso también que, a pesar de la identidad entre los electrodos de trabajo y auxiliar-referencia, se miden con frecuencia diferencias de potencial entre ellos de varias decenas de mV (de unos pocos mV con los otros metales) señal, según afirman numerosos investigadores, de procesos localizados de corrosión típicos de los metales pasivos.

No se incluyen diagramas similares para HR inferiores a la de saturación porque, en algunos casos (células de Fe y Zn especialmente), se deben llegar pronto a una ruptura de la continuidad de las capas superficiales de humedad adsorbida en los aislantes que separan láminas metálicas contiguas y, con ello, a una incapacidad del método para suministrar medidas reproducibles.

4.1.4. Efecto del estado superficial

Puesto que la corrosión es un fenómeno de superficie, se comenzó la investigación sometiendo a ensayo células con dos preparaciones superficiales muy distintas: pulidas con pasta de diamante y lijadas con papel 1C.

En atmósferas saturadas de humedad, pero sin contaminación, se obtenían en principio i_{corr} muy bajas y con un grado enorme de dispersión, tardando varios días en conseguir resultados reproducibles y consistentes. La situación no difería gran cosa de unos metales a otros y reproduce observaciones precedentes de otros autores, efectuadas con células multilaminares empleadas como medidoras del tiempo de humectación (38). No obstante, las dificultades eran máximas con células pulidas con pasta de diamante y disminuían al pasar a acabados superficiales más groseros. Los datos de la tabla VI reflejan los comportamientos típicos en los cuatro metales ensayados.

TABLA VI.- Efecto del estado superficial al comienzo de la exposición sobre la velocidad de corrosión (en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) en función del tiempo (1, 2, 5 y 10 días), la contaminación, humectación y la naturaleza del metal.

ESTADO SUPERFICIAL METAL	PULIDO				LIJADO				CONTAMINACION Y HUMECTACION
	1	2	5	10	1	2	5	10	
HIERRO	0,003	0,0026	0,0026	0,04	0,017	0,022	0,022	0,05	SIN CONTAMINACION HR = 100%
CINC	0,0005	0,0005	0,0026	0,002	0,01	0,01	0,009	0,007	
COBRE	0,13	0,004	0,003	0,0023	0,006	0,003	0,003	0,003	
ALUMINIO	0,004	0,003	0,002	0,002	0,003	0,001	0,001	0,001	
HIERRO	1,7	2,5	32	47	0,85	2,6	31	65	100mg/m ² .día NaCl 100mg/m ² .día SO ₂ HR = 100 %
CINC	0,008	0,14	1,2	1,8	0,008	0,14	2,2	2,3	
COBRE	1,7	1,8	1,1	1,1	2,6	2,2	2,5	1,4	
ALUMINIO	0,67	0,13	0,30	0,21	0,47	0,26	0,25	0,17	
HIERRO	8,6	48	■	■	14	39	■	■	100g H ₂ O/m ² (capa visible de H ₂ O de 100 μm)
CINC	8,2	4,0	2,2	1,8	3,9	4,4	2,3	1,7	
COBRE	3,5	0,19	0,05	0,05	0,26	0,20	0,11	0,08	
ALUMINIO	0,29	0,13	0,03	0,04	0,23	0,09	0,08	0,07	

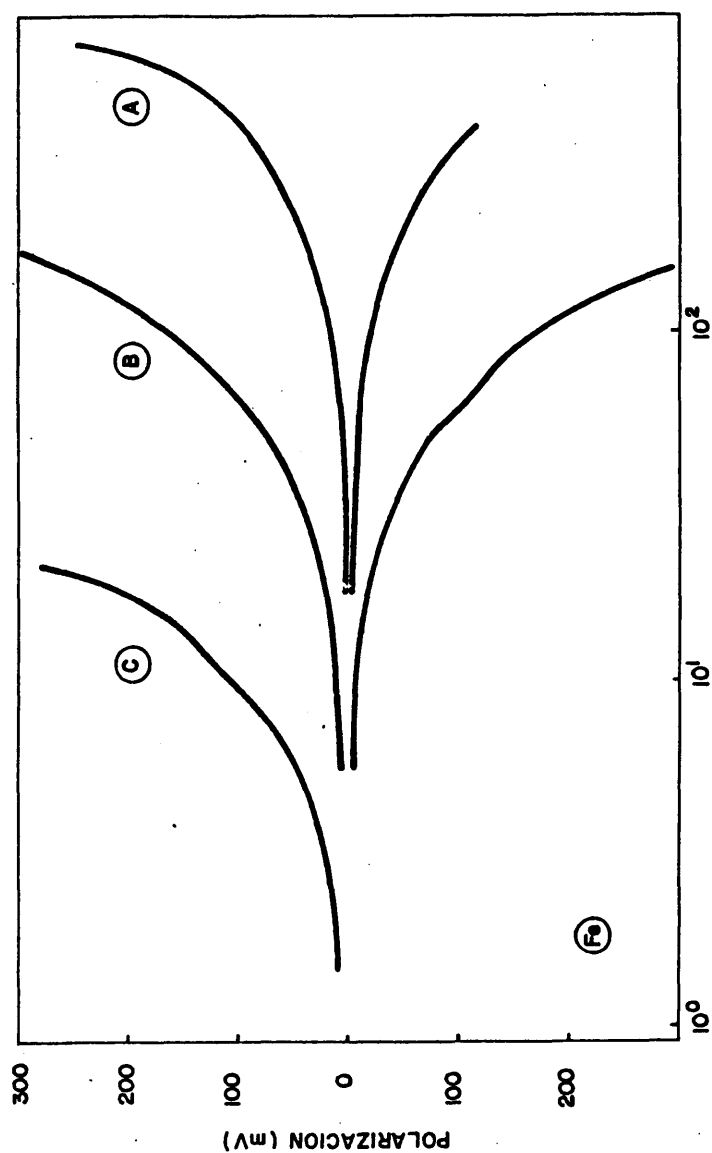
■ Formación de cortocircuitos entre láminas pares e impares.

Cuando se adicionaban contaminantes o agua la evolución hacia valores reproducibles y estables de i_{corr} era mucho más rápida y las diferencias entre las células pulidas y lijadas desaparece al cabo de poco tiempo, como prueban los datos de la tabla VI

4.1.5. Trazado de curvas de polarización

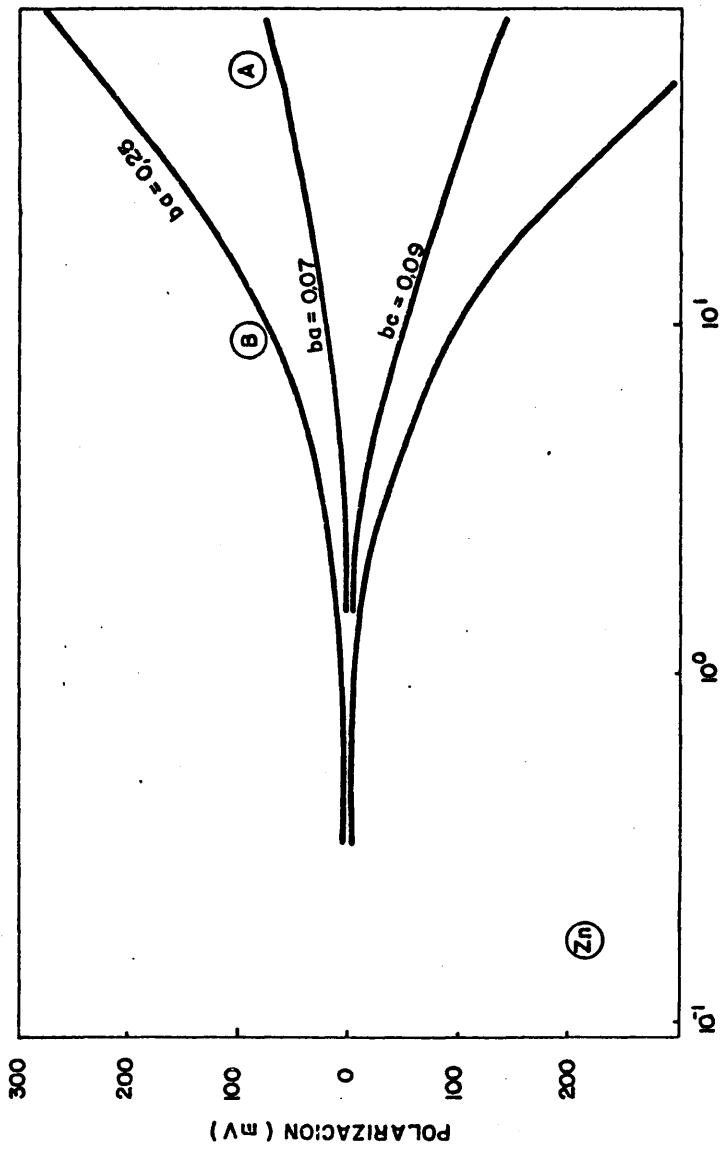
Con la modificación de la célula electroquímica descrita en el apartado 3.2.1., consistente en dejar una lámina aislada, cuyo potencial, al no resultar afectado por la polarización impuesta, pueda utilizarse como punto de referencia, se ha conseguido obtener las curvas de polarización reproducidas en las figuras 25 - 28 para los cuatro metales estudiados.

Con el Al, Cu y Zn se obtienen pendientes de Tafel bien definidas, dependientes del grado de humidificación de la superficie metálica, lo que no se consigue con el Fe. Las curvas ponen de manifiesto, en todos los metales, una polarización o impedimento creciente del proceso parcial anódico con el secado progresivo y constituyen una prueba más, entre otras muchas, del mecanismo electroquímico de la corrosión atmosférica.



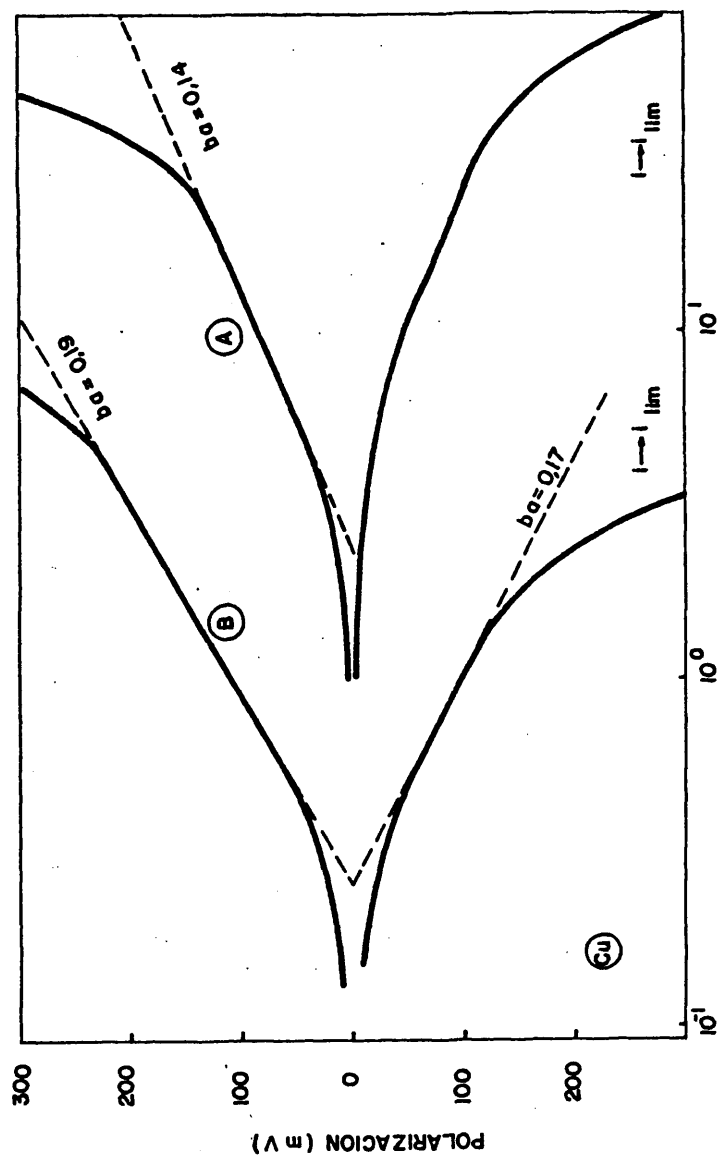
DENSIDAD DE CORRIENTE ($\mu A/cm^2$)

FIG. 25.- Curvas de polarización obtenidas con una célula multilaminar de Fe; la A inmediatamente después de añadir 100 mg de SO_2 , 100 mg de $NaCl$ y 100 g de H_2O por m^2 ; la B a las 24 h, con la superficie aparentemente seca y la C a las 48 h.



DENSIDAD DE CORRIENTE ($\mu A/cm^2$)

FIG. 26.- Curvas de polarización obtenidas con una célula multilaminar de Zn: la A con capa visible de H_2O_2 meda, después de añadir por m^2 100 mg de SO_2 , 100 mg de NaCl y 100 g de H_2O ; la B una semana después, con la superficie aparentemente seca.



DENSIDAD DE CORRIENTE ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

FIG. 27.- Curvas de polarización obtenidas con una célula multilaminar de Cu: la A con capa visible de H_2SO_4 mediana, después de añadir por m^2 100 mg de SO_2 , 100 mg de NaCl y 100 g de H_2O ; la B una semana después, con la superficie aparentemente seca.

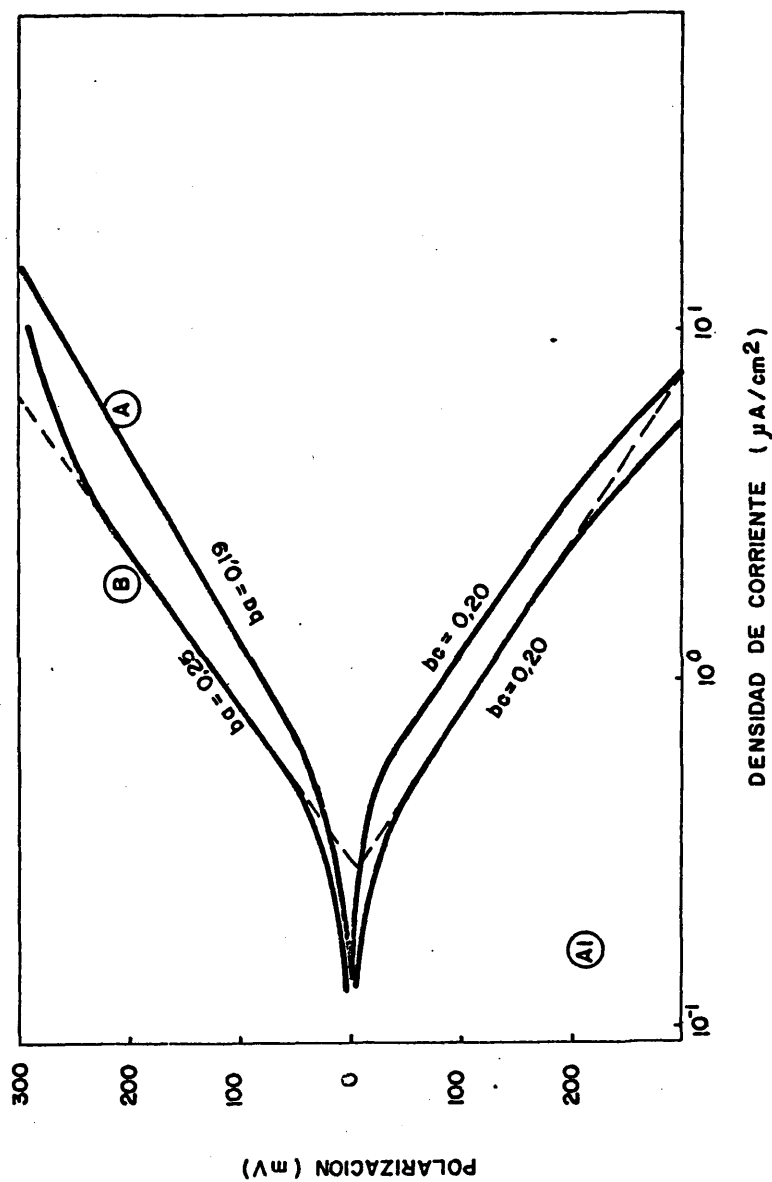


FIG. 28.- Curvas de polarización obtenidas con una célula multilaminar de Al: la A con una capa visible de humedad, después de añadir por m^2 100 mg de SO_2 , 100 mg de NaCl y 100 g de H_2O ; la B una semana después, con la superficie aparentemente seca.

4.2. ENSAYOS GRAVIMETRICOS

4.2.1. Efecto de la combinación de contaminantes y de la humidificación superficial

En los diagramas tridimensionales de las figuras 29-32 se han condensado las velocidades de corrosión, expresadas como penetración del ataque en $\mu\text{m/año}$, en atmósferas del 80 (parte superior) y 100% de HR (centro) y en una atmósfera también saturada de humedad pero habiendo añadido a las probetas la cantidad de agua suficiente para formar una capa de electrolito de 100 μm de espesor (parte inferior).

Las figuras 29a, 29b y 29c se refieren al Fe y las 30, 31 y 32 al Zn, Cu y Al, respectivamente.

En todos los casos, se realizaron los ensayos a 30°C y tuvieron una duración de 30 días, obteniéndose cada punto de promediar los resultados de tres probetas sometidas a condiciones de exposición aparentemente idénticas, detalles estos ya mencionados en el apartado 3.2.2.

Se ha elegido esta forma de representación por considerar que estos diagramas, cada uno de los cuales exige un trabajo ímprobo para adicionar las cantidades prefijadas de contaminantes y realizar pesadas de control y seguimiento del proceso corrosivo, ofrecen una forma de concentrar en un espacio reducido la máxima cantidad de información acerca del efecto del SO_2 o los cloruros, aislada o conjuntamente, sobre el comportamiento de los metales estudiados en atmósferas conteniendo dichos estimuladores de la corrosión.

Es de destacar que, debido a la mayor corrosión sufrida por el Fe, ha sido preciso recurrir a una escala de penetraciones diez veces mayor que con los otros metales al realizar las repre-

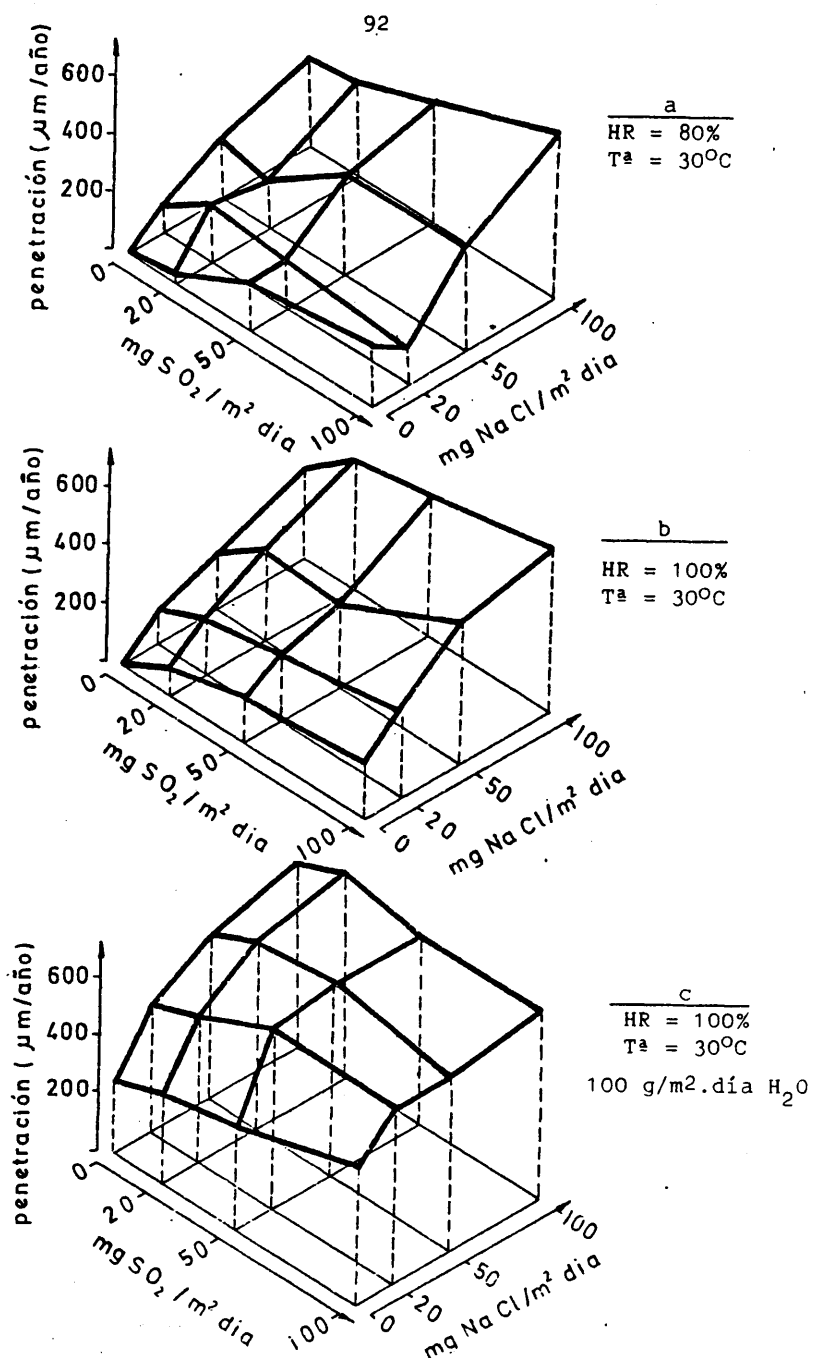


FIG. 29.- Efecto de los cloruros, SO_2 y combinación de ambos contaminantes sobre la cinética de corrosión del HIERRO en distintas condiciones de exposición. Determinaciones gravimétricas.

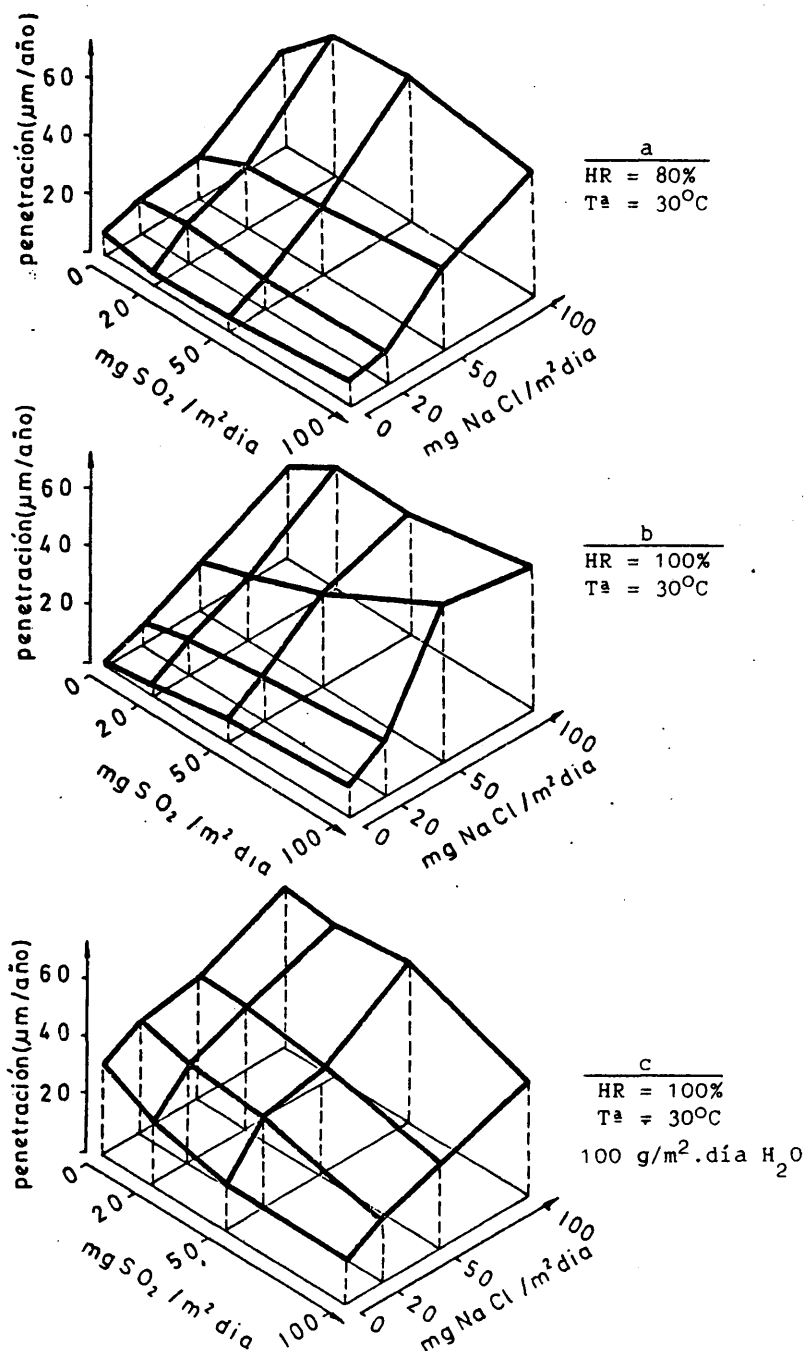


FIG. 30.- Efecto de los cloruros, SO_2 y combinación de ambos con taminantes sobre la cinética de corrosión del CINC en distintas condiciones de exposición. Determinaciones gravimétricas.

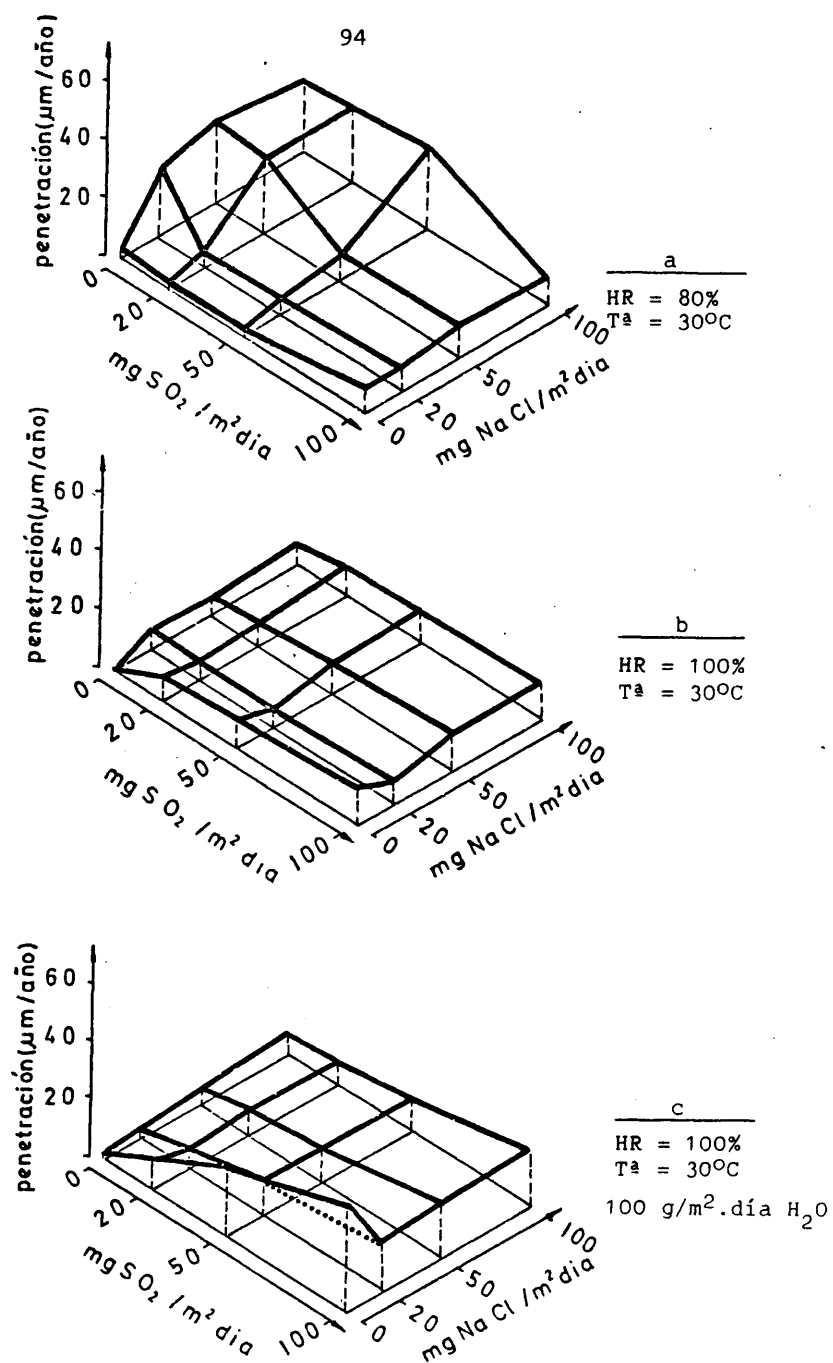


FIG. 31.- Efecto de los cloruros, SO₂ y combinación de ambos con taminantes sobre la cinética de corrosión del COBRE en distintas condiciones de exposición. Determinaciones gravimétricas.

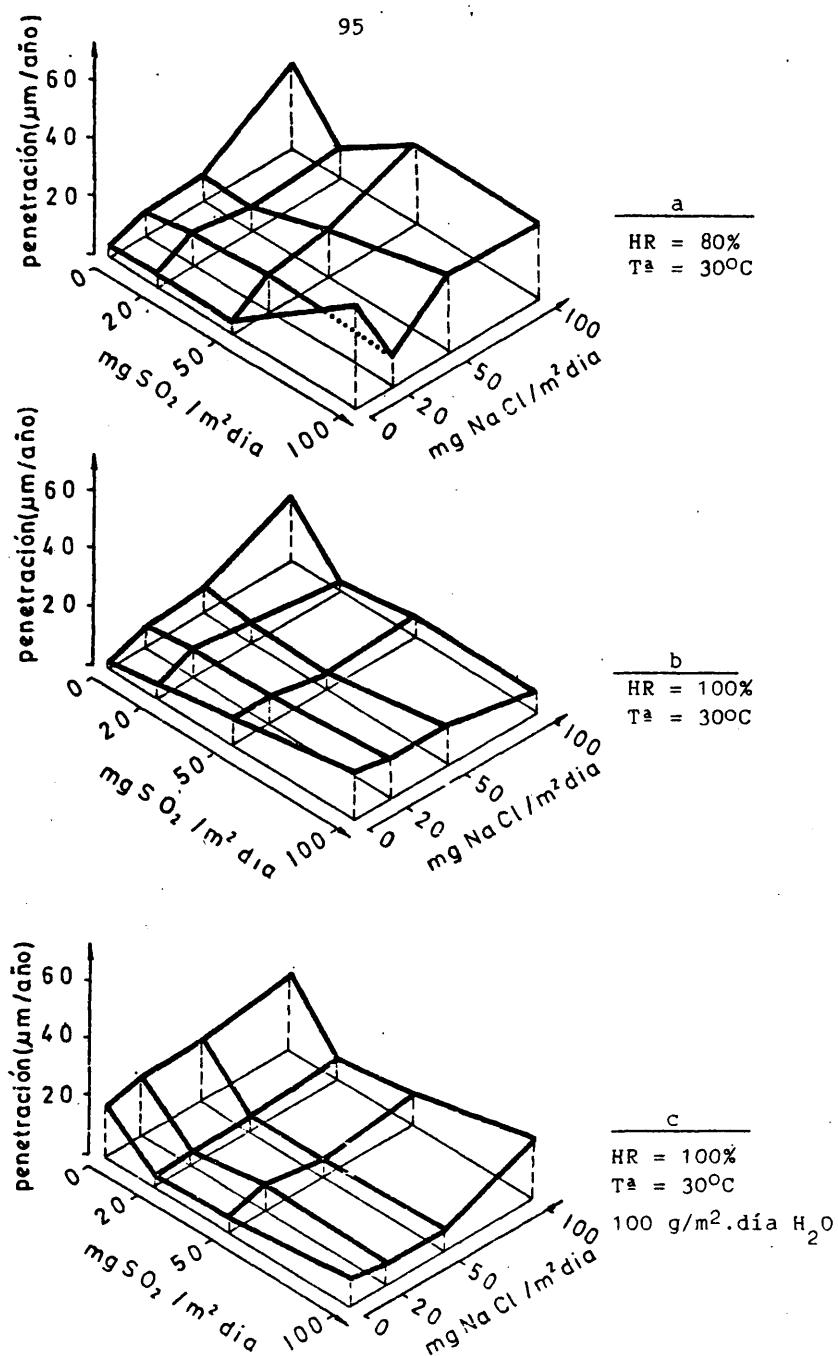


FIG. 32.- Efecto de los cloruros, SO₂ y combinación de ambos contaminantes sobre la cinética de corrosión del ALUMINIO en distintas condiciones de exposición. Determinaciones gravimétricas.

sentaciones. Por otra parte puede comprobarse que, a igualdad de concentraciones, resultan más dañinos los cloruros que el SO_2 ; la facilidad con que se llega a velocidades límite de corrosión, de 600-700 $\mu\text{m/año}$, al adicionar contaminantes, en presencia de capas considerables de electrólito (figura 29c); el hecho de que la presencia de un estimulador del ataque incrementa el provocado por el otro, tanto más cuanto mayor sea la dosis del mismo, a HR del 80 y 100% y la similitud de respuestas en estos dos últimos casos, incluso en el aspecto cuantitativo.

Para el Zn en presencia de capas de humedad adsorbidas, es decir en atmósferas del 80 y 100% de HR son válidas, en términos generales, las mismas consideraciones que para el Fe, si se exceptúa la cuantía de la corrosión, mucho menor en aquel metal que en éste. Sin embargo, para capas visibles de electrólito (figura 30c) el SO_2 lejos de promover la corrosión tiende a frenarla, como si contribuyera a formar capas de productos de corrosión protectoras y esto no sólo cuando interviene como único contaminante, sino incluso cuando concurre con los cloruros, cuya agresividad inhibe en lugar de reforzarla. Este efecto no se ha encontrado descrito previamente en la bibliografía.

Del Cu cabe resaltar que el máximo ataque se produce en las condiciones que a priori parecen menos agresivas, en atmósferas del 80% de HR y por efecto de los cloruros aislados o relaciones Cl^-/SO_2 altas. En atmósferas saturadas, ya sea con o sin adición suplementaria de H_2O , el ataque aumenta sensiblemente al estar presente cualquiera de los dos contaminantes, pero resulta muy poco afectado por la concentración de los mismos. En cualquier caso la corrosión siempre es pequeña y se conserva inferior a 20 $\mu\text{m/año}$, salvo en las circunstancias ya señaladas, de una atmósfera de HR = 80% contaminada predominantemente con cloruros.

También resulta curioso el comportamiento frente al SO_2 en atmósferas del 80% de HR pobres en cloruros o exentas de ellos, pasando la corrosión por un mínimo al ir incrementando las dosificaciones del contaminante. Podría pensarse en un efecto protector del SO_2 , semejante al encontrado para el Zn en presencia de capas de electrólito visibles, si bien aquí se produce para capas invisibles, de humedad adsorbida.

Finalmente, los diagramas correspondientes al Al revelan un ataque reducido, del mismo orden o inferior que el obtenido con el Cu o Zn, una topografía más irregular que en estos, como habían puesto ya de relieve los ensayos electroquímicos, topografía que es patente en la figura 32a correspondiente a un ambiente con una HR del 80% y mucho menos en las figuras 32b y 32c porque se suaviza mucho al promediar los resultados de las tres probetas ensayadas que, con frecuencia, mostraban comportamientos más dispares que en los otros metales. Frente al Fe, Cu y Zn presenta además el Al la peculiaridad de exhibir un ataque mucho menos uniforme, localizado en forma de picaduras y, frecuentemente, de picaduras asociadas a ampollamientos, fruto de una corrosión interna desarrollada a partir de un foco superficial (picadura). Las figuras 33, a, b y c ofrecen secciones transversales de ampollas formadas en una atmósfera del 80% de HR con $50 \text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$ de cloruro sódico y 100 de SO_2 .

4.2.2. Efecto de los productos de corrosión en la captación de agua de la atmósfera y sobre la cinética de ataque.

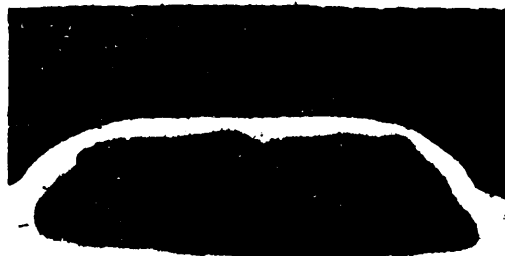
En los pares de figuras 34(a y b) - 37 (a - b) se trata de precisar el efecto de los productos de corrosión en la captación de agua de la atmósfera en función de su HR por una parte y, a través de dicha captación, en la cinética de corrosión por otra,



a)



b)



c)

FIG. 33.- Distintos estados de desarrollo de las ampollas formadas sobre probetas de Al sometidas a una contaminación combinada de cloruros y SO_2 al 80% de HR.

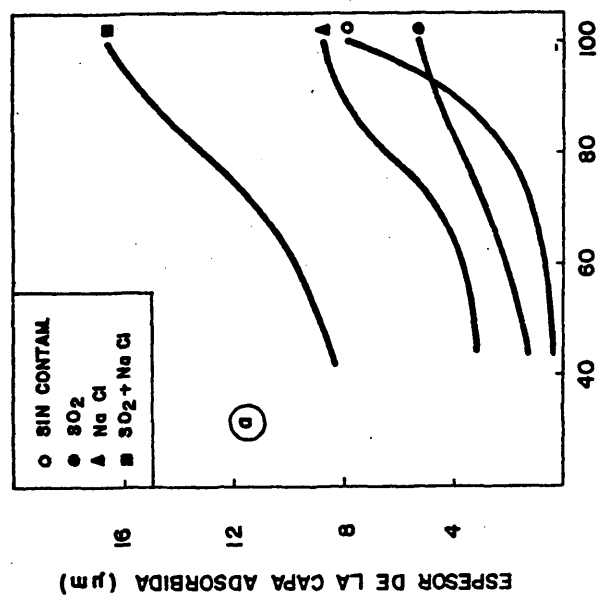
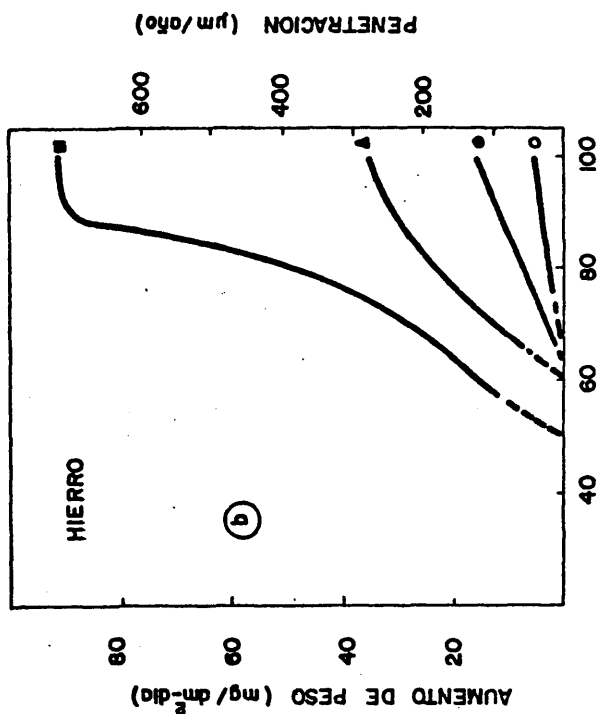


FIG. 34.- Captación de agua y corrosión en función de la humedad relativa de la atmósfera de probetas precorroídas durante un mes bajo diferentes condiciones:

	HUMEDAD RELATIVA %	HUMEDAD RELATIVA %
○	- sin contaminación y con capa de agua de 100 μm ,	
●	- con capas de humedad adsorbida y 100 $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$ de SO_2	
▲	- " " " 100 " de NaCl	
■	- " " " " 100 " de SO_2 + 100 $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$ de NaCl .	

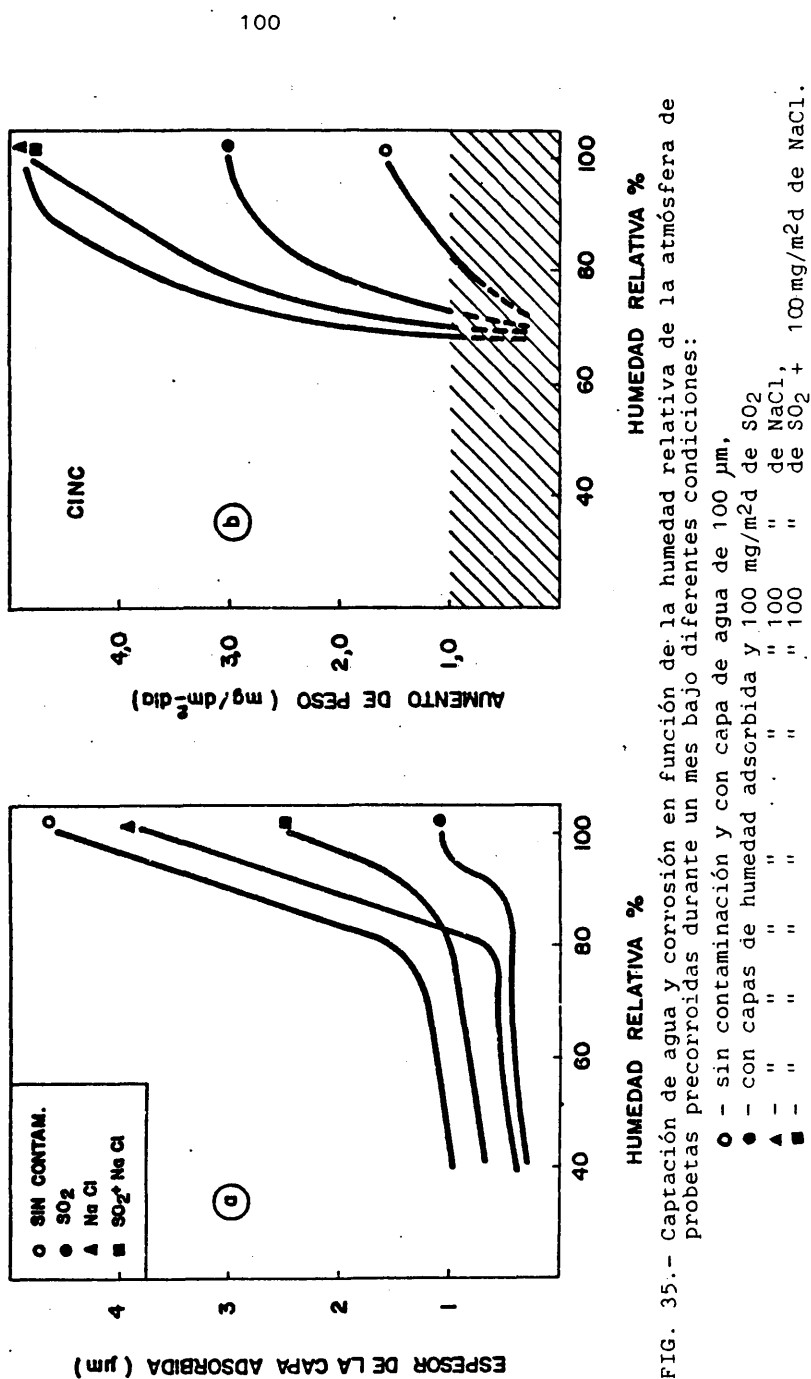


FIG. 35.- Captación de agua y corrosión en función de la humedad relativa de la atmósfera de probetas precorroidas durante un mes bajo diferentes condiciones:

- - sin contaminación y con capa de agua de 100 μm,
- - con capas de humedad adsorbida y 100 mg/m²d de SO₂
- ▲ - " " " " " " de NaCl,
- - " " " " " " de SO₂ + 100 mg/m²d de NaCl.

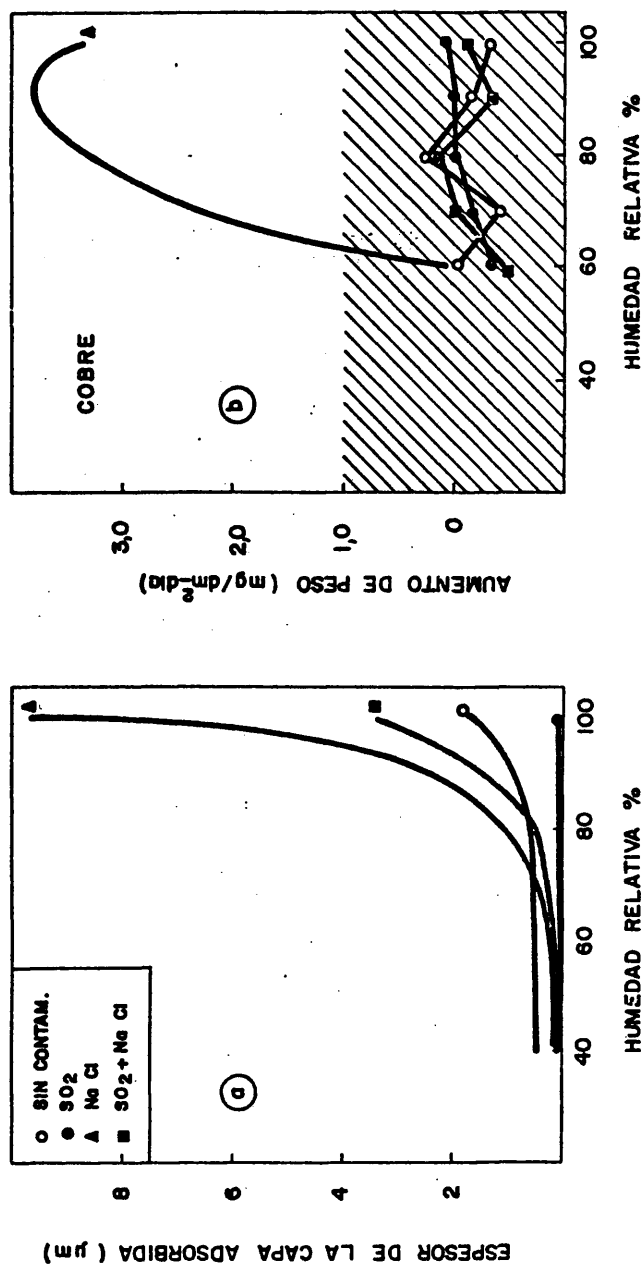


FIG. 36.- Captación de agua y corrosión en función de la humedad relativa de la atmósfera de probetas precorroídas durante un mes bajo diferentes condiciones:

- - sin contaminación y con capa de agua de 100 μm,
- - con capas de humedad adsorbida y 100 mg/m²d de SO₂.
- ▲ - " " " " 100 " " de NaCl,
- - " " " " 100 " " de SO₂ + 100 mg/m²d de NaCl.

FIG. 37.- Captación de agua y corrosión en función de la humedad relativa de la atmósfera de probetas recorridas durante un mes bajo diferentes condiciones:

○	- sin contaminación y con capa de agua de 100 μm .		
●	- con capas de humedad adsorbida y 100 $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$ de SO_2 .		
▲	" " " " 100 " de NaCl .		
■	- " " " " 100 " de SO_2 + 100 $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$ de NaCl .		

para los cuatro metales sometidos a estudio. Recuerdese (apartado 3.2.3) que las probetas se precorroyeron durante un mes en las condiciones de contaminación indicadas en las figuras y se sometieron luego a ciclos de humidificación (24h) - secado (24h.).

Las figuras deben tomarse como indicativas de tendencias y no como reflejo de unos valores exactos pues, sobre todo para HR 70% se tropieza con el límite de sensibilidad de la balanza, lo que se agrava por el hecho de que algunas veces se caen minúsculas partículas de productos de corrosión. La zona rayada de algunas figuras indica el margen de incertidumbre atribuible al método, de $\pm 0,5$ mg ($\pm 1,0$ mg en las figuras, pues se trabajó con probetas de 50 cm^2 y se dan los datos por dm^2).

A pesar de todas estas limitaciones en los valores individuales de los datos, las tendencias se definen bien y permiten relacionar la capacidad higroscópica de los productos de corrosión desarrollados por cada contaminante con la corrosión misma, descu**bi**riendo, por ejemplo, que los cloruros suelen captar agua con más facilidad que los productos derivados de la acción del SO_2 sobre los metales, lo que se traduce en un mayor ataque, aunque no sea naturalmente éste el único factor que lo condiciona.

También se puede obtener de estos ensayos información valiosa sobre la persistencia del efecto desfavorable de los contaminantes, realizando los ciclos de humidificación-secado inmediatamente después del ensayo de preoxidación de 30 días, datos con los que se constituyeron las figuras 34-37 y transcurrido un periodo de tiempo cualquiera desde la última adición del contaminante. En la tabla VII se comparan los resultados obtenidos en los casos extremos (máxima contaminación de $100\text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$ de SO_2 y de Cl^- y ausencia de ella) con un intervalo de 15 días, para las HR del 90 y 100%.

Tabla VII.- Aumento de peso, a causa de la corrosión, en $\text{mg}/\text{dm}^2\cdot\text{día}$ durante los ciclos de humidificación (24h)-secado (24h), en función de la contaminación en los ensayos de precorrosión y del tiempo transcurrido desde la adición de los contaminantes.

CONDICIONES DE PRECORROSION	METAL	AL TERMINAR LA PRECORROSION		15 DIAS DESPUES	
		100% HR	90% HR	100% HR	90% HR
HR = 100% 100 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{día}$ de SO_2 y NaCl	Fe	90	90	52	48
	Zn	4,8	4,0	3,8	3,2
	Cu	⌘	⌘	⌘	⌘
	Al	⌘	1-2	⌘	1-2
HR = 100% sin conta- minación 100 g/m^2 de H_2O	Fe	5,4	4,0	4,1	3,0
	Zn	1,6	1,3	1,5	0,6
	Cu	⌘	⌘	⌘	⌘
	Al	⌘	1-2	⌘	1,2

⌘ Las variaciones en peso son tan pequeñas que la sensibilidad de la balanza, del mismo orden, no permite ofrecer datos fiables. En todo caso se tiene la seguridad que la corrosión atmosférica es muy pequeña.

4.3. COMPOSICION Y MORFOLOGIA DE LAS CAPAS DE PRODUCTOS DE CORROSION

Los análisis por difracción de rayos X ponen de relieve que el compuesto fundamental formado sobre el Fe es el FeOOH , como cabía esperar de las indicaciones bibliográficas (apartado 1.4.1.).

Esto es aplicable a ambos tipos de contaminantes, cloruros o SO_2 , tal como se ilustra en la figura 38 y se recoge en la segunda columna de la tabla VIII. Que se forme en cantidad apreciable lepidocrocita, γ - FeOOH , cuando la forma más estable es la goetita, α - FeOOH , obedece a motivos cinéticos, pero con el tiempo se transforma la variedad γ en la α .

Sin embargo, bajo capas visibles de agua se forma esencialmente magnetita (parte inferior de la figura 38), comprobación que facilitó, como se verá más adelante, la interpretación de algunos resultados sorprendentes obtenidos con las células electroquímicas multilaminares de Fe.

Con el Al, Cu y Zn los resultados obtenidos encajan en los manifestados previamente por otros investigadores, obteniéndose productos amorfos con el Al y óxidos con el Cu y Zn en ausencia de contaminación y sales básicas cuando se adicionaban cloruros y SO_2 sólo o conjuntamente.

En algunos casos se obtenían ligeras discrepancias, como en el caso del Cu contaminado por SO_2 , circunstancias en las que los diagramas de rayos X manifestaban la formación preferente del pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, frente a la sal básica $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, cuando en la bibliografía se cita ésta como principal producto de corrosión del Cu al cabo de los años (32). Presumiblemente, en la diferente edad de los productos de corrosión radique la razón de éstas diferencias y, con el tiempo, el sulfato hidratado pase a sal básica.

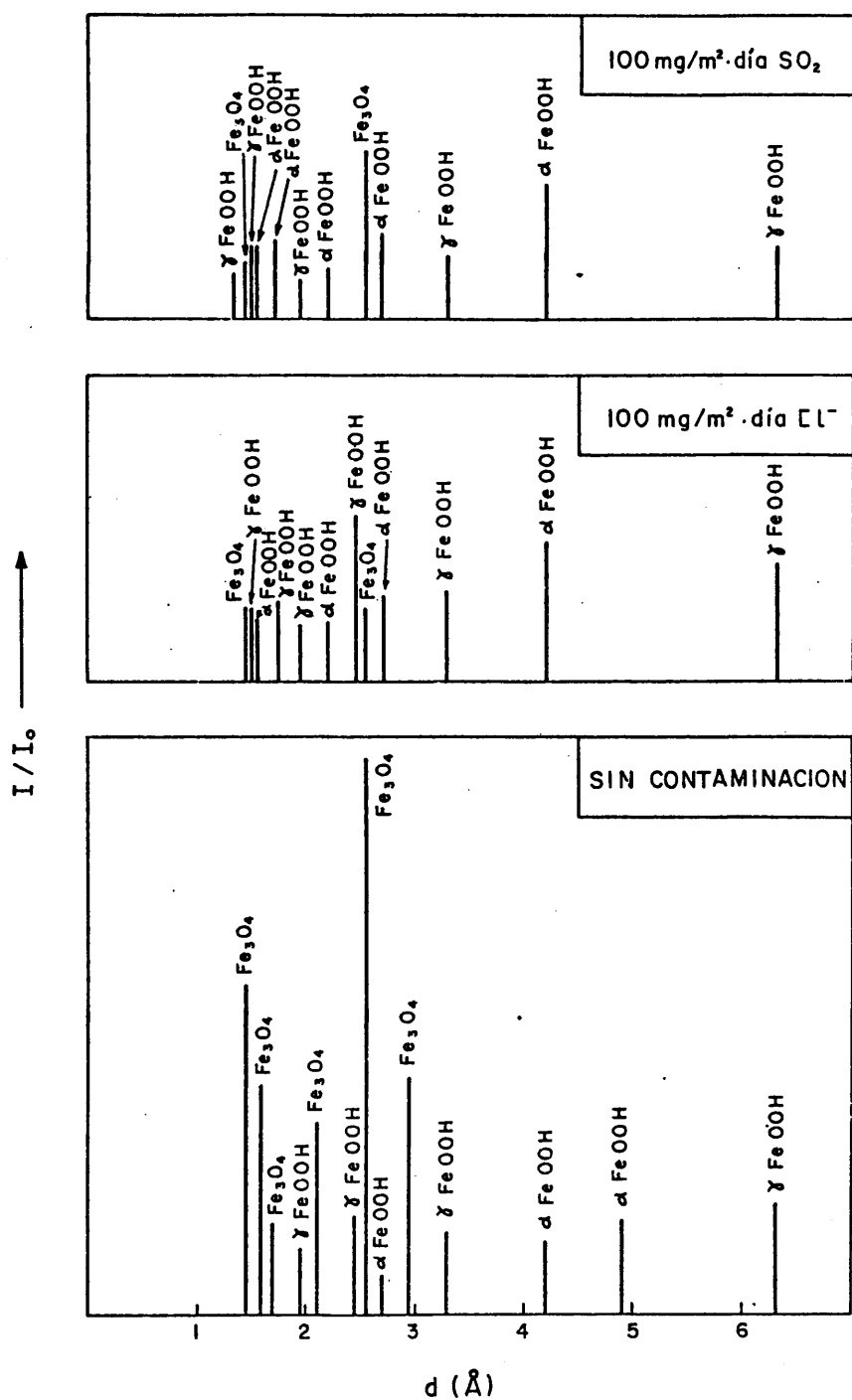


FIG.38.- Perfiles de los difractogramas de rayos-X de los productos de corrosión del Fe para distintas condiciones de exposición.

Tabla VIII.- Resumen de los resultados analíticos obtenidos por difracción de rayos X para los cuatro metales estudiados.

METAL CONTAMINACION	PRODUCTOS DE CORROSION			
	Fe	Cu	Zn	Al
Sin contaminación	Esencialmente Fe_3O_4 Algo γ -FeOOH y α -FeOOH	Esencialmente Cu_2O	Esencialmente ZnO	Compuestos amorfos
100 mg/m ² .día SO ₂	Esencialmente α -FeOOH y γ -FeOOH Algo de Fe_3O_4	Esencialmente Cu_2O y $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ Algo de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Esencialmente $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Compuestos amorfos
100 mg/m ² .día Cl ⁻	Esencialmente γ -FeOOH En menor cantidad α -FeOOH Algo de Fe_3O_4	Esencialmente Cu_2O y $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ Algo de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Esencialmente $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	Compuestos amorfos
100 mg/m ² .día SO ₂ y 100 mg/m ² .día Cl ⁻	Esencialmente α -FeOOH y Fe_3O_4 Algo de γ -FeOOH	Esencialmente $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y Algo de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Esencialmente $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ y Algo de $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Compuestos amorfos

Las figuras 39, 40 y 41 ofrecen un ejemplo de los diagramas para Al, Cu y Zn, respectivamente y en la tabla VIII se condensan resumidos los resultados.

Las micrografías de las figuras 42-45, obtenidas con el microscopio electrónico de barrido muestran, para cinco días de exposición, las topografías superficiales típicas del binómino metal-contaminante. Las micrografías de la línea superior, correspondientes a productos de corrosión formados en ausencia de contaminantes, se tomaron sobre probetas sometidas a la acción agresiva de capas de agua visibles, condiciones especialmente desfavorables para el Fe y Zn, razón por la cual no es de extrañar la presencia de abundantes productos de corrosión poco adherentes.

En términos generales, los cloruros dan lugar a productos de corrosión menos compactos y adherentes que el SO_2 , lo que se corresponde con un mayor ataque. Esto es especialmente aparente en el Cu y Zn, que en presencia de SO_2 desarrollan productos de corrosión transparentes o translúcidos que permiten apreciar a su través el aspecto metálico (figuras 43 y 44, segunda línea de micrografías). En ocasiones permanecen incluso las rayas de lijado claramente visibles después de la corrosión.

Aún dentro de grandes limitaciones, la mayor compacidad de los productos de corrosión generados por el SO_2 sobre el Fe, en comparación con los formados bajo el efecto de los cloruros, es evidente. Estos últimos forman inicialmente productos de corrosión que semejan torres huecas o tubos perpendiculares a la superficie, rodeados de pequeñas áreas no atacadas. Al final del ensayo toda la superficie está cubierta de productos de corrosión muy fácilmente desprendibles, mientras que los formados por la acción del SO_2 son mucho más tenaces y adherentes.

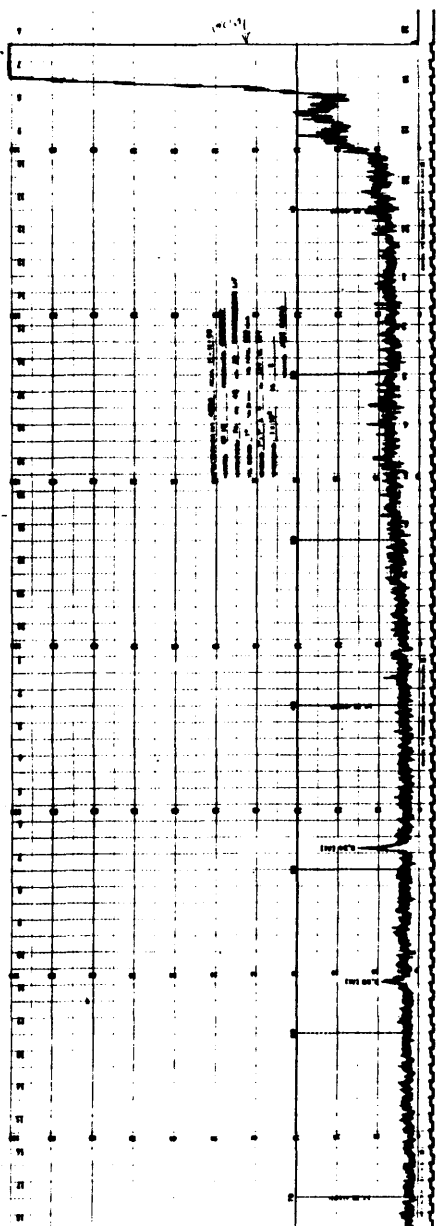


FIG. 39.- Difractograma de rayos-X de los productos de corrosión del Al para una contaminación combinada de SO_2 y NaCl, con capas de humedad adsorbida.

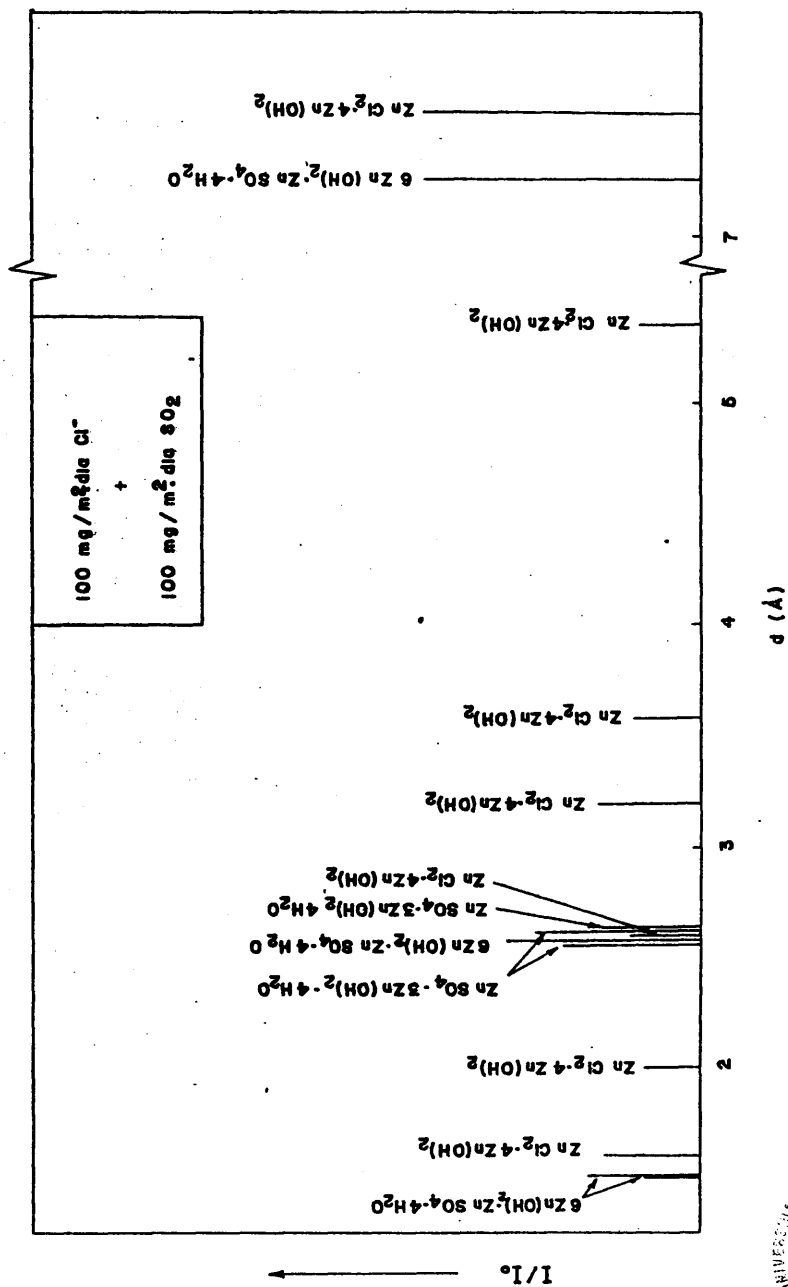


Fig. 41.- Difractograma de rayos-X de los productos de corrosión del Zn para una contaminación combinada de SO₂ y NaCl, con capas de humedad adsorbida.



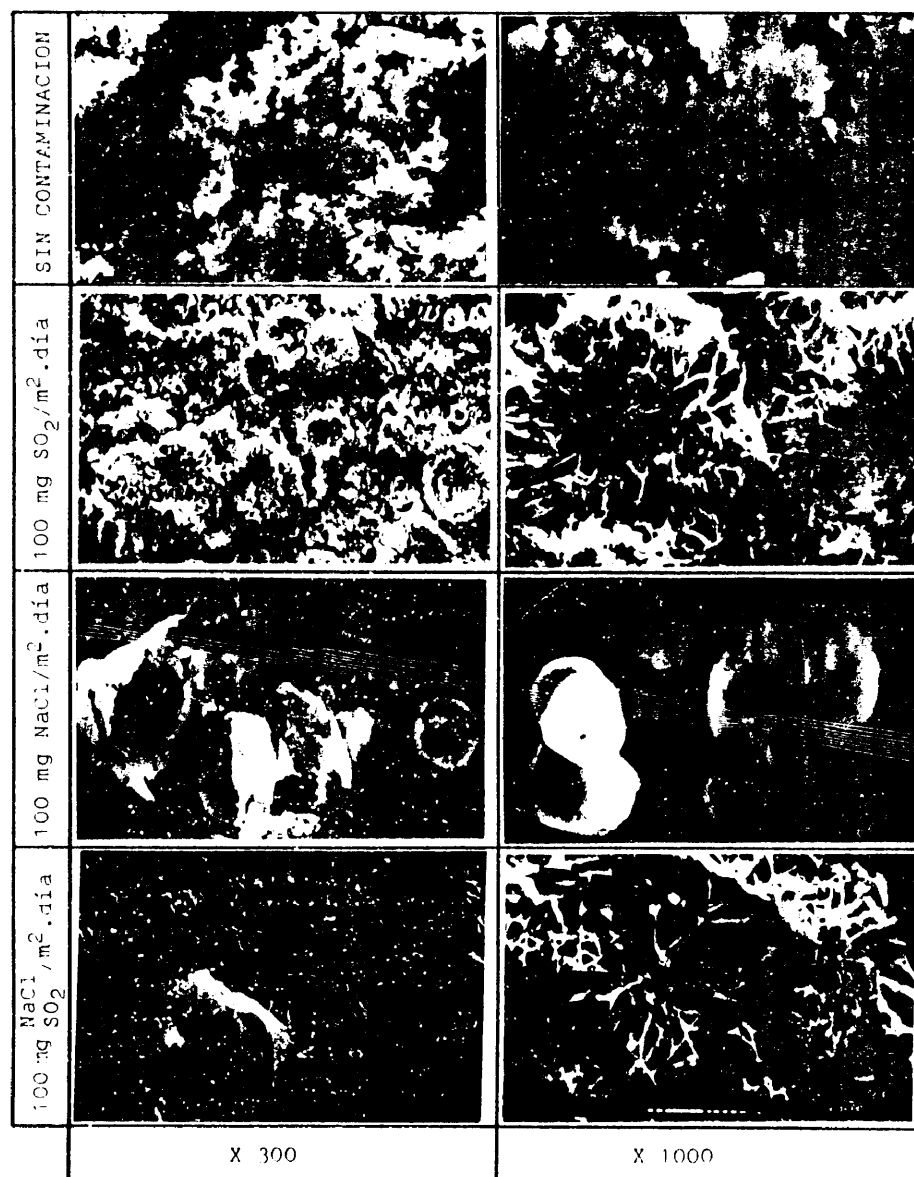


FIG. 42 .- Topografía superficial de los productos de corrosión del Fe, obtenida con el microscopio electrónico de barrido.

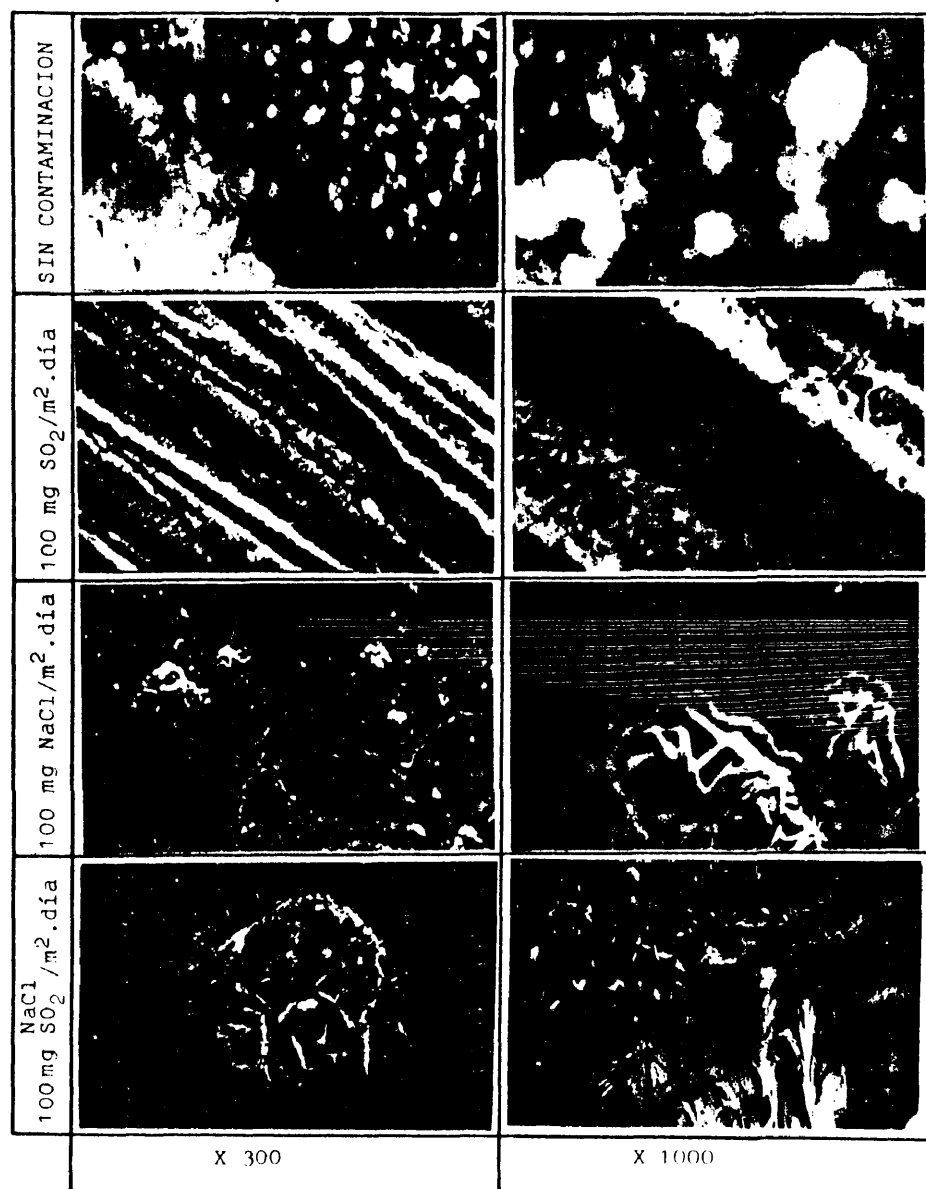


FIG. 43 .- Topografía superficial de los productos de corrosión del Zn, obtenida con el microscopio electrónico de barrido.

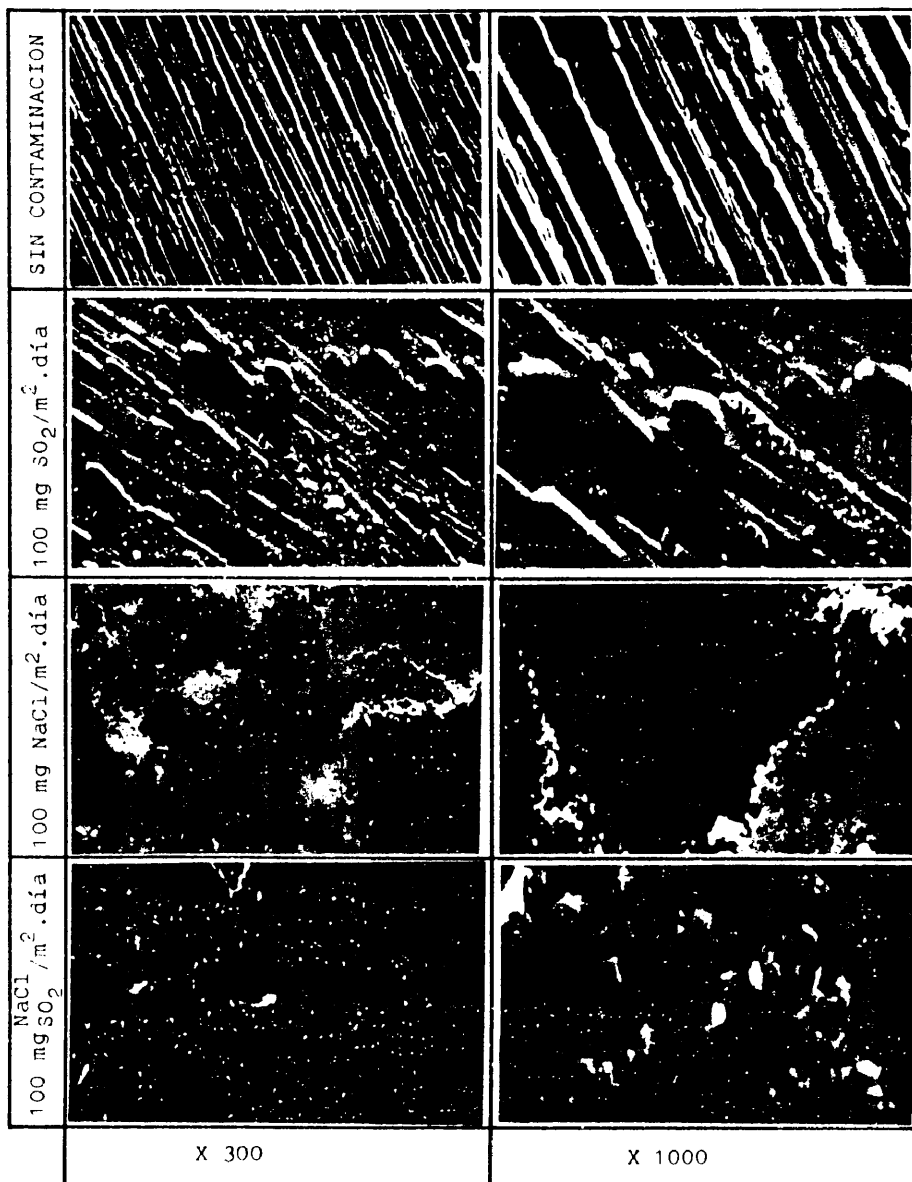


FIG. 44 .- Topografía superficial de los productos de corrosión del Cu, obtenida con el microscopio electrónico de barrido.

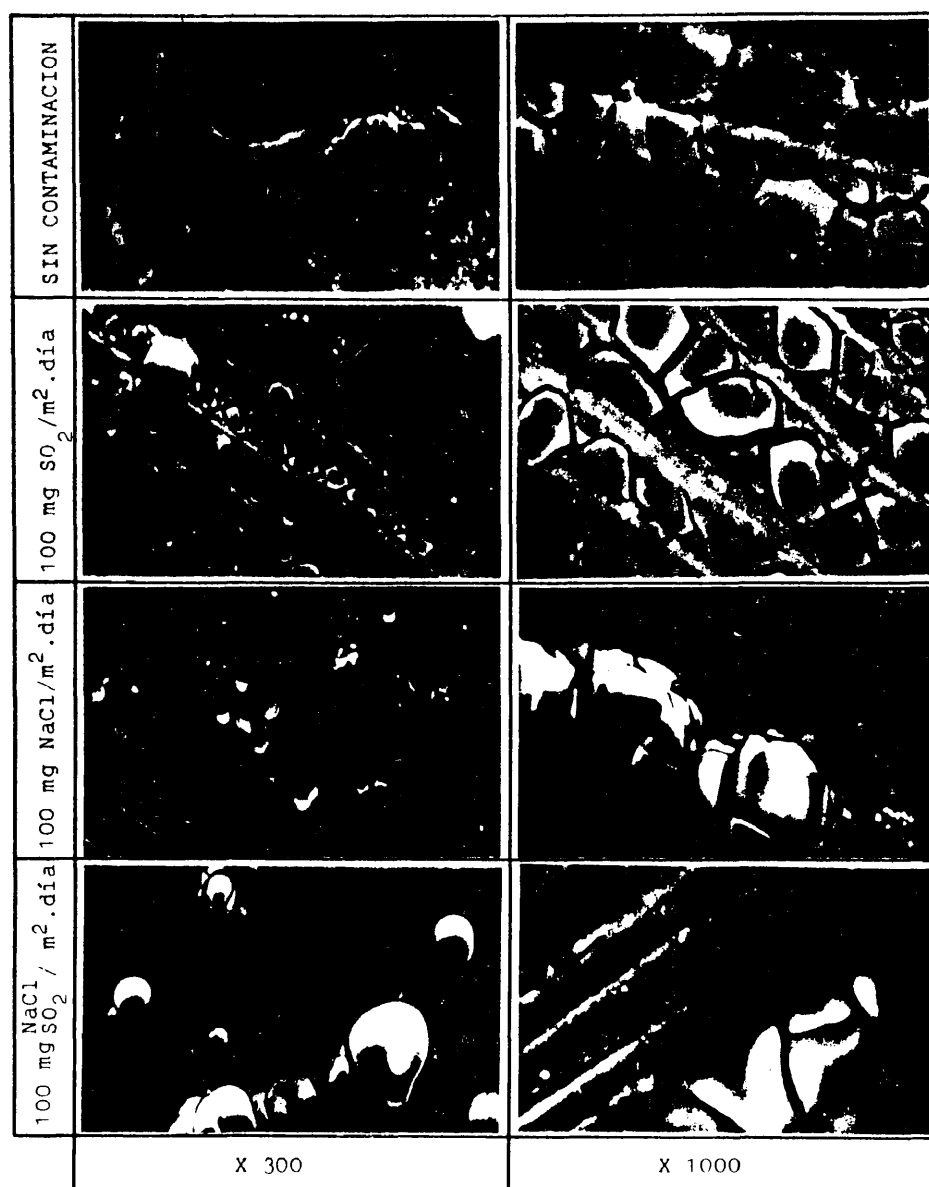


FIG. 45 .- Topografía superficial de los productos de corrosión del Al, obtenida con el microscopio electrónico de barrido.

Con los metales no férreos los cloruros, aún combinados con SO_2 , rompen la homogeneidad superficial de los productos de corrosión, produciendo eflorescencias esponjosas en el Zn y capas poco tenaces, a veces de aspecto terroso en el Cu. La morfología del ataque en el Al varía poco con los contaminantes, formándose una capa transparente de alúmina surcada de grietas y alterada de cuando en cuando por montículos salinos bajo los cuales se desarrollan picaduras.

Cuanto más homogénea es la capa de productos de corrosión mayor es la resistencia al ataque, pero el hecho de que a veces los cloruros rompan tal homogeneidad, en el Cu y Zn por ejemplo, y el ataque se mantenga muy por debajo del manifestado por el Fe, hace pensar que en tales circunstancias no es la continuidad aparente de la capa protectora bajo observación con el microscopio electrónico, sino la capacidad de los productos de corrosión para fijar los estimuladores de corrosión en compuestos insolubles, inactivándolos, la causa responsable de la elevada resistencia de los metales no férreos a la corrosión atmosférica, si bien tampoco se puede descartar la existencia de un estrato mas interno continuo, no observable superficialmente.

5. DISCUSION

5.1. LA IDEA DE PARTIDA Y LA META

Permítasenos iniciar la discusión recordando que la idea germen de la investigación parte de considerar que si, como está desde hace tiempo demostrado y ha quedado en evidencia en la introducción, la corrosión atmosférica de los metales es un fenómeno de naturaleza electroquímica, las técnicas electroquímicas deben ser las más adecuadas para buscar información sobre ella.

La idea más que un teorema constituye un postulado y, como tal, no necesita demostración. Pero los postulados resultan evidentes y tal evidencia no se ha conseguido aún en este campo de la corrosión atmosférica, debido a las, hasta ahora, no superadas dificultades que impiden medir en capas muy finas de electrólito, con los métodos electroquímicos conocidos, los fenómenos electroquímicos que se sabe que allí están sucediendo. La meta es pues realizar las medidas que descubran la evidencia.

La comparación de las figuras 21-24, partes superior e inferior, con las partes central e inferior de las figuras 29-32, obtenidas aquellas a partir de estimaciones electroquímicas y estas de determinaciones gravimétricas, bajo condiciones de experimentación idénticas, prueba que las medidas electroquímicas, conseguidas gracias a las innovaciones propuestas a los métodos conocidos, son un reflejo real de la corrosión atmosférica, puesto que la semejanza cuali y sobre todo cuantitativa entre el original y la copia es evidente.

La meta propuesta ha sido pues conseguida, de una manera, creemos, suficientemente airosa para que sirva de germen de nuevas investigaciones. Podría pensarse que empezamos el edificio

colocando el tejado, mala técnica, pero la similitud entre la corrosión medida y estimada, entre las figuras 21-24 y 29-32, no es el tejado sino la estructura del edificio construido por la presente investigación y la que nos permite seguir recabando su atención para examinar el contenido.

Antes de proseguir, se quiere aclarar el hecho de que los diagramas tridimensionales calculados se consideren como reproducción aceptable de los resultantes de medidas gravimétricas, a pesar de que se puedan encontrar fácilmente diferencias entre ellos.

Esto es conveniente porque el método de resistencia de polarización es aproximado y no exacto, limitación sobre la que existe una abundantísima bibliografía (13). Por ello una estimación electroquímica doble o mitad de la corrosión real se considera como aceptable. Dentro de éste margen, la concordancia entre lo calculado (figuras 21-24) y lo medido (figuras 29-32) es perfecta.

Cuando se miden velocidades de penetración del orden de $10^2 \mu\text{m/año}$ (Figuras 29), se estiman penetraciones del orden de $10^2 \mu\text{m/año}$ (figuras 21) y cuando lo medido es del orden de decenas o unidades de $\mu\text{m/año}$ (figuras 30-32), decenas de $\mu\text{m/año}$ o unidades resultan ser los valores estimados (figuras 22-24). No cabe duda pues, que lo que se estima es la corrosión, con unos errores perfectamente tolerables.

5.2. FACTORES DESENCADENANTES DE LA CORROSION ATMOSFERICA

5.2.1. La naturaleza del metal

Las condiciones indispensables para que se produzca un fenómeno de corrosión son:

- a) Un metal susceptible de corroerse

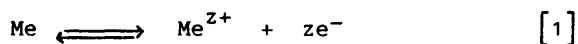
b) Un medio agresivo capaz de corroer el material metálico

La termodinámica informa que la mayoría de los materiales metálicos son inestables y tienden a volver al estado combinado estable en el que se presentan en la naturaleza.

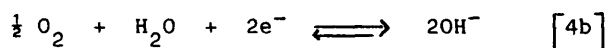
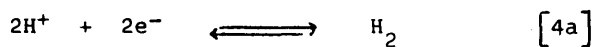
Desde un enfoque electroquímico, las reacciones de electrodo pueden escribirse en forma general:



que se desdobra, como hemos visto en el apartado 1.2., en una reacción de oxidación (corrosión), que tiene lugar en puntos determinados de la superficie metálica denominados ánodos, estableciéndose el equilibrio dinámico



y en una o varias reacciones catódicas de reducción



que se verifican en otros puntos conocidos como cátodos.

Las reacciones anteriores generan una diferencia de potencial eléctrico entre metal y medio expresada por la ecuación de Nernst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad [30]$$

de acuerdo con la cual la reacción anódica, al aumentar la concentración de la sustancia oxidada, impone un aumento del potencial y la catódica una reducción del mismo.

Trasladando al plano electroquímico las exigencias termodinámicas para que se produzca un fenómeno de corrosión, esto quiere decir que se requiere la existencia de una sustancia, en el medio en contacto con el metal, susceptible de reducirse a un potencial característico, E_c , superior al que comienza a producirse la oxidación metálica, E_a .

Estas exigencias se cumplen para los cuatro metales estudiados, tal como se ha esquematizado en la figura 46, donde se pretende dar una idea cuantitativa aproximada de la cinética de ataque al reproducir trazados típicos de las curvas teóricas correspondientes a cada metal.

5.2.2. La humedad relativa de la atmósfera

En medios neutros como suele ser el caso de las capas de humedad obtenidas a partir de la atmósfera, si ésta es pura, la única sustancia susceptible de reducirse consumiendo los electrones liberados en el proceso anódico es el oxígeno disuelto, idea aceptada por todos los investigadores.

Repárese que el calificativo de disuelto impone la existencia de un solvente, el agua, bien sea adsorbida, condensada o precipitada. Esto trae como consecuencia que sólo se produzca el fenómeno de corrosión por encima de unos valores críticos de HR en la atmósfera, que hagan posible la existencia de tal solvente sobre las superficies metálicas.

En la generalidad de los casos las HR_{crit} se sitúan por encima del 60-70%, siendo las figuras 18 y 19 claros testimonios de la necesidad de sobrepasar un umbral de HR para que la corrosión se produzca en cantidades medibles por una parte y, por otra, de la posibilidad de llegar con la técnica electroquímica propuesta

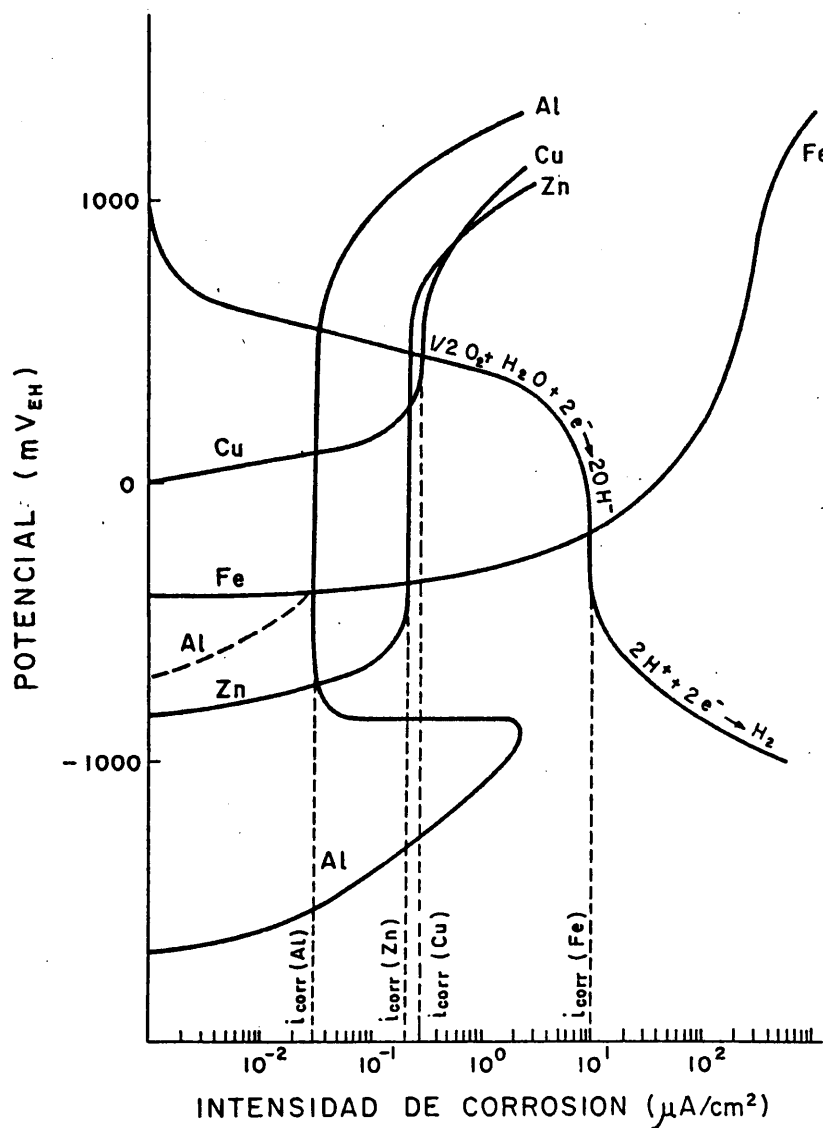


FIG. 46.- Representación esquemática de los procesos de corrosión atmosférica en los cuatro metales estudiados. La curva catódica, de reducción del O_2 disuelto en las capas de humedad superficiales, es común a todos ellos. Normalmente el Al se encuentra pasivado dando lugar a una curva anódica como la de trazos, sin el pico en estado activo.

a resultados concordantes con observaciones precedentes obtenidas por evaluaciones gravimétricas o visuales.

Pero más que de un valor de HR_{crit} para cada metal, debería hablarse de un concepto válido para todos pero impreciso, puesto que el umbral que es necesario sobrepasar depende de múltiples factores y, aparte del metal, cambia con el grado de nivelación y limpieza de la superficie metálica, debido a que los fenómenos de capilaridad y actividad superficial condicionan la captación de humedad de la atmósfera; con la contaminación atmosférica y la naturaleza de los productos de corrosión, en función de la capacidad higroscópica de los mismos, que condiciona no solo el valor de la HR_{crit} en sí (tabla I), sino incluso la cantidad de electrólito captado y la peligrosidad potencial del mismo (figuras 34-37).

Todo esto explica que sobre las superficies metálicas limpias sólo se consigan capas de humedad superficiales a HR cercanas a la de saturación y que, en cambio, en superficies precorroídas, contaminadas con polvo, hollín o partículas salinas y en las que tengan entrantes estrechos o resquicios, se produzcan ataques por corrosión a HR inferiores que para las superficies limpias.

La HR_{crit} no representa pues un valor sino una variable más a tener en cuenta.

Recientemente Mansfeld, empleando células multilaminares bimetalicas, al permitirle la instrumentación la detección de intensidades del orden de $10^{-2} \mu A/cm^2$ (Estas intensidades significan sólo paso de corriente, desconociéndose el factor de proporcionalidad que las relaciona con las i_{corr}) para HR del 38-40%, situaba a este nivel el valor de la HR_{crit} (59). Ahora bien, la

HR_{crit} es algo inherente al sistema que se corroe, no a la instrumentación y se prefiere aquí seguir manteniendo el concepto clásico, que la considera como aquel valor por encima del cuál se detectan ataques significativos, concepto en el que no encaja la propuesta de Mansfeld, que daría lugar a desgastes $\ll 0,1 \mu\text{m/año}$, realmente despreciables.

No se quiere con esto inducir a pensar que un propósito de esta tesis sea criticar logros anteriores, en modo alguno, pero si analizarlos con espíritu crítico, espíritu que pretendemos extender a los resultados propios.

5.3. FACTORES CONDICIONANTES DE LA CORROSION ATMOSFERICA

Si se cumplen las condiciones necesarias o desencadenantes de la corrosión atmosférica: un metal susceptible de corroerse y una $HR > HR_{crit}$, otras condiciones que, por sí solas, son incapaces de provocar el fenómeno controlan, en cambio, la peligrosidad del mismo. Son éstas el estado superficial, de decisiva importancia en la iniciación del proceso, la contaminación atmosférica, la cantidad de electrólito superficial y la naturaleza de los productos de corrosión.

Los factores desencadenantes son los requisitos termodinámicos que hacen posible la producción del fenómeno, los factores de corrosión condicionantes, los que convierten en real el peligro latente que los primeros suponen.

5.3.1. El estado superficial

La gran dispersión en las medidas de R_p de las células con superficies metálicas limpias, así como en el tiempo necesario para apreciar los primeros signos de corrosión, dispersión aún más

evidente en las células pulidas con pasta de diamante que en las simplemente lijadas, hace pensar en que la formación de capas de electrólito por adsorción, necesarias para romper las capas primarias de oxidación, se ve dificultada por un grado de nivelación creciente de la superficie y por la ausencia de contaminación, de forma que se requiere más tiempo para llegar a estados de corrosión estacionaria (apartado 1.3.4.), lo cual concuerda perfectamente con las indicaciones encontradas en la bibliografía.

Si fuese la dificultad en formar las capas superficiales de electrólito la causa principal de las diferencias de comportamiento iniciales entre células con acabados superficiales distintos, tales diferencias deberían desaparecer más rápidamente cuando la adición de contaminantes acelera la formación de productos de corrosión capaces de garantizar, debido a sus características higroscópicas, las capas de electrólito, o de anularse desde un principio si se adiciona agua voluntariamente sobre la superficie metálica. Efectivamente, así sucede, como atestiguan los datos de la tabla VI.

Resulta evidente pues la decisiva influencia del estado superficial en los primeros momentos del fenómeno de corrosión y que tal influencia se va perdiendo paulatinamente, cuando el desarrollo del propio fenómeno de corrosión va imponiendo un determinado estado superficial. La velocidad de corrosión en el estado estacionario se hace pues independiente del acabado superficial de partida, cosa que se deduce ya de la misma tabla VI.

La experiencia nos muestra que el estado superficial es de importancia decisiva en la iniciación de los procesos de corrosión atmosférica, pudiendo permanecer las superficies limpias en atmósferas poco contaminadas períodos largos de tiempo sin deterioros apreciables, aún a elevadas HR, si se evita la formación

de una capa sustancial de electrólito superficial por precipitación o condensación. Esto tiene mucha importancia práctica en el almacenamiento de materiales metálicos bajo abrigo ventilado. En atmósferas más contaminadas a HR elevadas se desencadena la corrosión rápidamente, aún en superficies limpias. Al descender la HR al 80% - 60% es muy llamativo observar como se atacan las superficies sucias o con partículas de polvo, por favorecerse la condensación en los resquicios, o bien las que se les añade voluntariamente gotas de agua, a partir de las cuales se extiende la corrosión lateralmente, mientras que permanecen intactas, en idénticas condiciones, las células limpias.

Como consecuencia de cuanto antecede, dado que lo que se pretende es reproducir cinéticas estacionarias (aplicables al fenómeno de corrosión con excepción de los momentos iniciales), se prefirió trabajar con células y probetas simplemente lijadas pues:

- a) se reproducen mejor los acabados bastos normales en las aplicaciones industriales de ambientes exteriores,
- b) se facilita el trabajo,
- c) se llega primero a resultados relacionados con el verdadero sistema objeto de estudio:
 - metal/productos de corrosión/medio ambiente,
 - que responde mejor a la realidad que el de partida
 - metal/medio ambiente.

Que luego los productos de corrosión tengan un valor protector acusado como en el Al, Cu y Zn o muy limitado como para el caso del Fe (figura 14) es algo ya impuesto por la naturaleza y que escapa a las posibilidades de simulación artificial.

5.3.2. La contaminación atmosférica

El efecto estimulador de los cloruros y el SO_2 es bien conocido. La velocidad de corrosión de los materiales metálicos más comunes es considerablemente mayor en atmósferas urbanas, industriales y marinas que en áreas rurales, a causa de la mayor cantidad de SO_2 o iones Cl^- en el aire. En esta investigación se examina, además, sistemáticamente el efecto de las combinaciones de ambos contaminantes.

Muchas investigaciones de laboratorio se han criticado porque se ejecutaban con concentraciones demasiado altas de cloruros o SO_2 . Como han demostrado varios investigadores, Ericsson entre ellos (92), concentraciones muy altas de SO_2 pueden cambiar el mecanismo de reacción y dar lugar a productos de corrosión que no se forman en exposiciones en ambientes naturales, llegando un momento en que cantidades adicionales del estimulador reducen el ataque en lugar de aumentarlo, al constituir capas más protectoras de productos de corrosión. Por ello, las concentraciones máximas de los cloruros y SO_2 utilizadas aquí están, incluso, por debajo de las que es posible encontrar en atmósferas naturales con contaminaciones extremas.

Las figuras 29-32 ilustran, mejor que las palabras la importancia de este factor de corrosión y las figuras 21-24 prueban que su efecto puede medirse por el método electroquímico propuesto.

Para que se aprecie mejor la importancia de la contaminación, baste considerar que en atmósferas saturadas de humedad y sin contaminación la penetración del ataque es para el Fe, el metal menos resistente a la corrosión entre los ensayados, inferior a $10 \mu\text{m/año}$ (figura 29b), pasando a valores superiores a $100 \mu\text{m/año}$ con sólo añadir $20 \text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$ de NaCl o SO_2 .

Algo semejante sucede con el Cu, también aquí se multiplica el ataque por un factor superior a diez, si bien las penetraciones son, aproximadamente, un orden de magnitud inferiores. En el Zn y Al, los efectos de las contaminaciones mencionadas son también claros a HR = 100%, aunque algo menos llamativos.

La insuficiencia de una HR elevada para provocar por sí sola un ataque considerable, incluso en un metal tan corroible como el Fe, queda patente en la figura 47, construida a partir de datos gravimétricos y en las 18a y 19a que reflejan estimaciones electroquímicas realizadas con células expuestas a una atmósfera natural y en pequeños recintos cerrados, respectivamente. La adición de agua o contaminantes cambia sustancialmente las cosas (figura 47).

No se analizará ahora el efecto de la contaminación en detalle, sobre el que se volverá al considerar cada metal individualmente, únicamente se quiere dejar constancia de su importancia y del hecho de que es posible su evaluación por vía electroquímica.

5.3.3. La cantidad de electrólito superficial

Diversos autores han comprobado, con pulverizaciones periódicas de agua sobre células de acero, el importantísimo efecto estimulador del mojado de la superficie metálica por la lluvia, niebla o rocío, sobre la velocidad de corrosión (93)(94).

La importancia de la existencia de una capa acuosa visible es puesta de manifiesto de una forma llamativa, tanto gravimétricamente como electroquímicamente, sin más que comparar la penetración del ataque en ausencia de contaminación y con una capa de agua de 100 μm de espesor (figuras 21b y 29c) con las

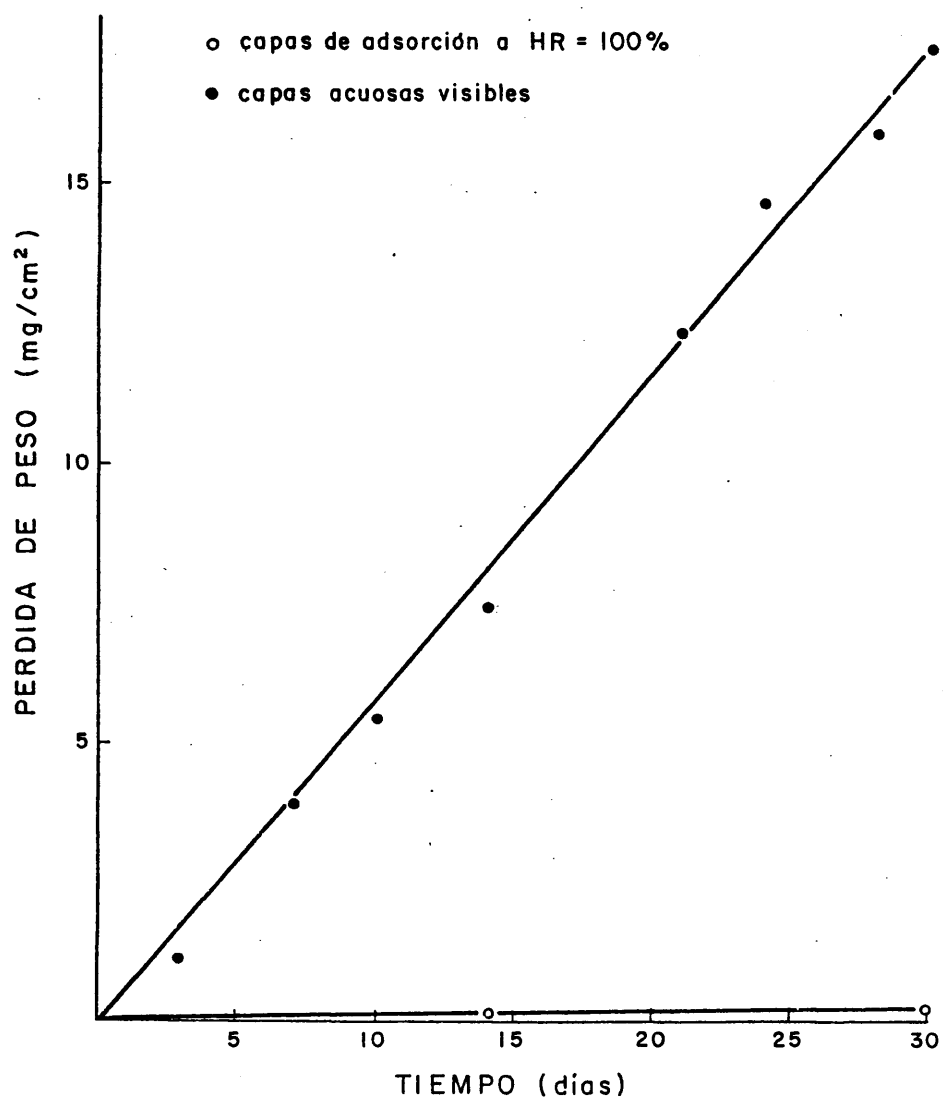


FIG. 47.- Evolución de la corrosión del Fe en atmósferas saturadas con capas de humedad visibles (de 100 μ m de espesor) y adsorbidas.

correspondientes a idénticas condiciones de contaminación para capas invisibles de humedad adsorbida (diagrama a de la figura 21, y a y b de la figura 29).

Pero lo que es válido para el Fe también lo es, dentro de un orden de magnitud diferente, para los metales no férreos, como lo prueban las figuras 12 y 13, construidas a partir de medidas instantáneas de Rp tomadas para los cuatro metales en idénticas condiciones, o la figura 48 derivada de registros de Rp obtenidos en distintos días para cada metal.

La panorámica que ofrecen estas figuras de la corrosión atmosférica, presentándola como resultado de una alternancia de estados de corrosividad elevada o despreciable, según que la superficie metálica aparezca a la observación visual como mojada o seca, respectivamente, corrobora resultados anteriores de otros investigadores obtenidos por procedimientos diferentes.

Sin ánimo de exhaustividad, se recogen en la tabla IX datos comparativos entre la corrosión con capas de humedad visibles y adsorbidas, señalando en cada caso la procedencia de los mismos.

Aunque la velocidad de corrosión en presencia de capas de humedad visibles no cambia mucho con el origen de las mismas (tabla IV), la correspondiente a capas adsorbidas invisibles puede variar enormemente dependiendo del "grado de secado" (figuras 18 y 19). Por ello, en la tabla IX, los datos propios relativos a capas de electrólito adsorbidas son los correspondientes a células corroídas en recintos cerrados sin contaminación y expuestas luego a HR del 100%, para precisar la comparación.

En la figura 49 se trata de resumir la situación para todos los metales ensayados. Normalmente, salvo con el Al,

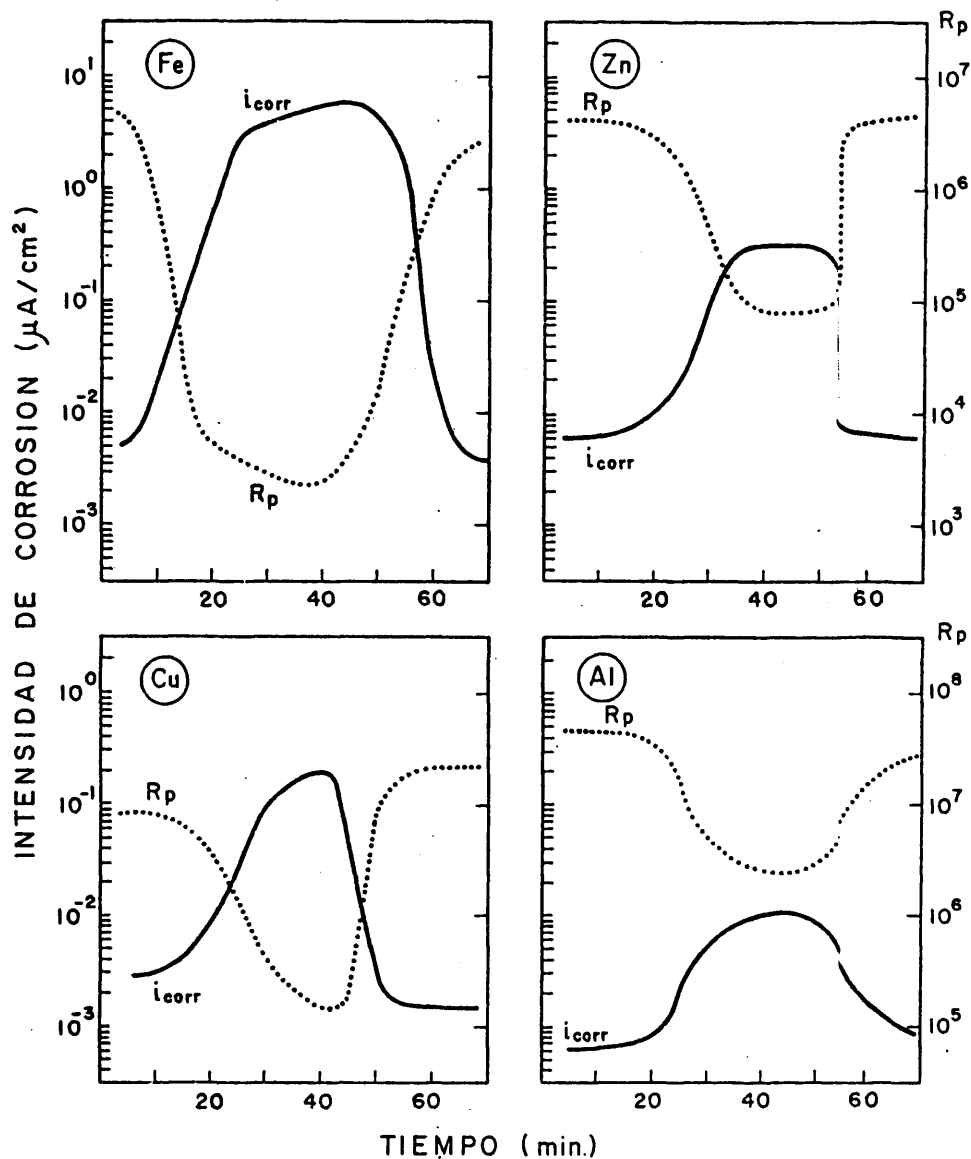


FIG. 48.- Variaciones de la i_{corr} durante la humidificación provocada por la fusión de la escarcha y el secado posterior. Puede comprobarse como en el plazo de pocos minutos la v_{corr} se multiplica o divide por factores de $10^2 - 10^3$. Las curvas se derivan de registros gráficos de R_p obtenidos en distinto día para cada metal.

TABLA IX.- Comparación entre la corrosión en presencia de capas acuosas visibles y de humedad adsorbida para atmósferas sin contaminación.

METAL	A Corrosión bajo capa acuosa visible		B Corrosión bajo capa de humedad adsorbida		RELACION A/B	CITA BIBLIOGRAFICA
	CONDICIONES	CORROSION	CONDICIONES	CORROSION		
Fe	Niebla	80 $\mu\text{m}/\text{año}$	80% HR	3,5 $\mu\text{m}/\text{año}$	23	68
Fe preco- rrido en atm. de SO_2	Pulveri- zación acuosa	— —	85% HR 100%HR	— —	40 10	95
Zn	Niebla	4,9 $\mu\text{m}/\text{año}$	80%HR	0,52 $\mu\text{m}/\text{año}$	9,4	68
Zn	Atmósfera rural	4,8 $\mu\text{m}/\text{año}$	Atmósfera rural	1,0 $\mu\text{m}/\text{año}$	4,8	69
Al	12,5°C	0,16 $\mu\text{m}/\text{año}$	12,5°C	0,036 $\mu\text{m}/\text{año}$	4,4	70
Al	2,5°C	0,136 $\mu\text{m}/\text{año}$	2,5°C	0,138 "	- 1,0	
Fe	30°C	266 $\mu\text{m}/\text{año}$	30°C	9,2 $\mu\text{m}/\text{año}$	29	DATOS PROPIOS
Zn	capa de agua de	32,9 "	HR=100%	3,3 "	10	
Cu	100 μm	1,9 "		0,5 "	3,8	
Al		18,2 "		1,6 "	11,4	

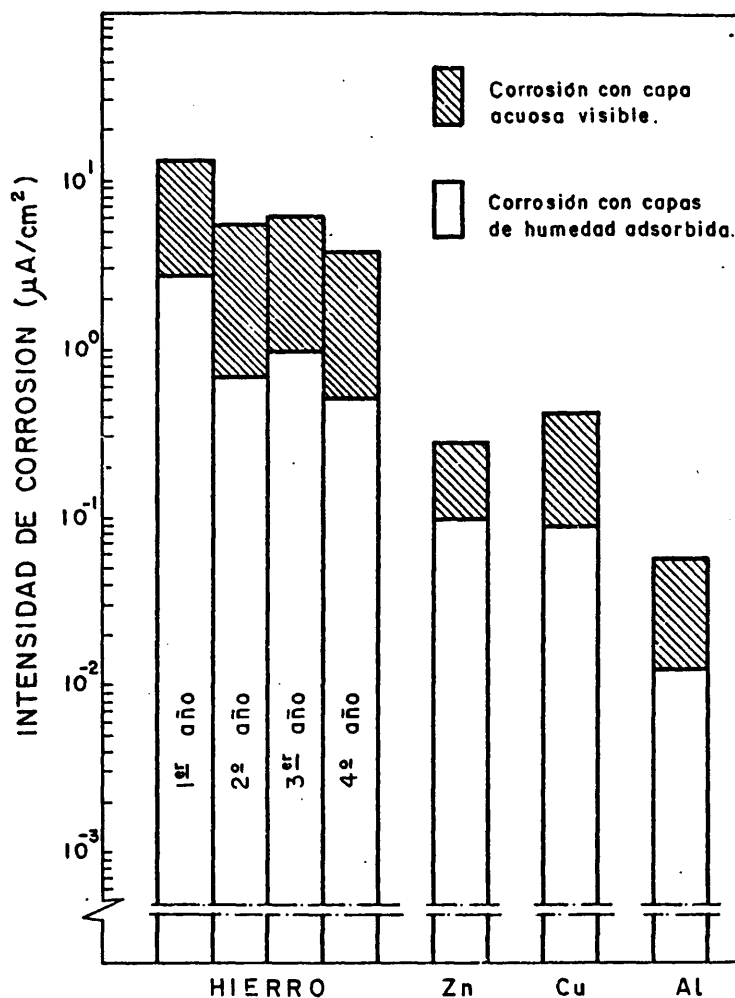


FIG. 49.- En presencia de capas acuosas visibles se estiman para los cuatro metales estudiados i_{corr} comprendidas en el área ennegrecida en una gran mayoría de los casos. Con capas de humedad adsorbida, según las condiciones climatológicas, i_{corr} varía dentro de límites amplísimos, llegando a estimarse incluso $i_{\text{corr}} \ll 10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

$i_{\text{corr}} < 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ corresponden a capas superficiales de humedad invisibles, pero se llegan a medir $i_{\text{corr}} < 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y, si las condiciones de sequedad (bajas HR) se prolongan, no se logra a veces ni siquiera realizar las medidas electroquímicas.

Todo el caudal de datos conseguido electroquímicamente lleva a pensar, que la mayor parte de la corrosión atmosférica de los materiales metálicos ocurre durante los periodos de precipitación o condensación acaecidos en la atmósfera, o bien inmediatamente después de los mismos.

La persistencia del tiempo de humectación una vez que ha cesado la lluvia, o desaparecido las capas condensadas, es función de numerosos factores climáticos tales como la HR, temperatura, sol, viento y, además, de la orientación de la superficie metálica y características físico-químicas de los productos de corrosión. En el clima de Madrid se pasa con frecuencia, en periodos de pocos minutos, de corrosión considerable, por efecto de capas líquidas visibles, a valores totalmente despreciables, tal como puede deducirse de las figuras 12 y 48, por ejemplo. Condiciones de un secado lento y progresivo se dan con frecuencia mucho menor. Estas circunstancias realzan aún más el papel de las precipitaciones o condensaciones en el fenómeno de corrosión atmosférica.

Según se ha puesto ya de manifiesto, una elevada HR por sí sólo es insuficiente para provocar una corrosión elevada, pero ésta sí tiene lugar cuando concurren HR altas y una contaminación suficiente, sin necesidad de la presencia de capas visibles de humedad, cambiando entonces drásticamente la relación entre las corrosiones con capas de agua visible y de humedad adsorbida como testimonia la tabla X, pero ¿qué sucede en un ambiente natural?

El grado de contaminación de una localidad geográfica

TABLA X.- Comparación entre la corrosión sufrida en presencia de capa acuosa visible y de películas adsorbidas de humedad para probetas recubiertas de productos de corrosión formados bajo el efecto de distintos contaminantes.

METAL	Corrosión bajo capa A acuosa visible		Corrosión bajo capa B de humedad adsorbida		RELACION A/B	CITA BIBLIO- GRÁFICA
	CONDICIONES	CORROSION	CONDICIONES	CORROSION		
Fe	Sin contami- nación. Capa de H ₂ O de 100 μ m	266 μ m/año	Sin contami- nación	9,2 μ m/año	29	DATOS PROPIOS
Zn		32,9 "		3,3 "	10	
Cu		1,9 "		0,5 "	3,8	
Al		18,2 "		1,6 "	11,4	
Fe	100mg/m ² día de SO ₂	491 μ m/año	100 mg/m ² . día de SO ₂	207 μ m/año	2,4	DATOS PROPIOS
Zn	Capa de H ₂ O de 100 μ m	14,6 "	100% HR	10,1 "	1,4	
Cu		39 "		15,7 "	2,5	
Al		10,1 "		18,3 "	0,6	
Fe	100 mg/m ² día de NaCl	640 μ m/año	100 mg/m ² . día de NaCl	327 μ m/año	2,0	DATOS PROPIOS
Zn	Capa de H ₂ O de 100 μ m	57,5 "	100% HR	31,9 "	1,8	
Cu		9,2 "		15,8 "	0,6	
Al		29,5 "		24,8 "	1,2	
Fe	100 mg/m ² día de SO ₂ y NaCl	667 μ m/año	100 mg/m ² día de SO ₂ y NaCl	579 μ m/año	1,2	DATOS PROPIOS
Zn	Capa de H ₂ O de 100 μ m	40,7 "	100% HR	50,9 "	0,8	
Cu		20,1 "		14,6 "	1,4	
Al		22,3 "		8,3 "	2,7	

se estima valorando el SO_2 absorbido por una candela humedecida con una solución alcalina o por superficies de PbO_2 , que reaccionan con él incluso a HR pequeñas. En cambio las superficies metálicas captan fácilmente el SO_2 para HR > 80% y muy poco a HR menores (96). En consecuencia, períodos de HR elevadas tras otros largos de sequía dan lugar a pequeñas velocidades de corrosión, a causa de la dificultad de las superficies metálicas para acumular sustancias estimuladoras de la corrosión en las etapas previas, en tanto la lluvia, el rocío o la niebla no las mojen.

El papel de la lluvia es por lo demás complejo, pues en cantidades moderadas, al tiempo que moja las superficies expuestas, al disolver los contaminantes atmosféricos desencadena en principio ataques rápidos, por aportar simultáneamente el electrólito necesario y la contaminación estimuladora del fenómeno corrosivo. No obstante, una lluvia copiosa y continuada tiene efectos opuestos al arrastrar los contaminantes que pudieran impregnar los productos de corrosión. Este efecto ha sido repetidamente comprobado con células electroquímicas multilaminares.

Lo anterior explica que, desde el punto de vista de la corrosión, la humidificación debida a llovizna, niebla, rocío o escarcha fundida sea muchas veces más dañina que la debida a precipitaciones intensas.

El importantísimo papel del agua puede ponerse también de manifiesto por el trazado de las curvas de polarización, obtenidas con una célula modificada del modo descrito en el apartado 3.2.1. En presencia de capas visibles de humedad resultan las curvas A de las figuras 25-28, con una intensidad, para idéntica polarización, mucho mayor que la correspondiente a capas invisibles de humedad adsorbida (curvas B y C de las mismas figuras). Constituye excepción el caso del Al, para el que se obtienen curvas no

muy distanciadas al pasar de unas condiciones a otras, quizás a causa del gran poder de captación de humedad de los productos de corrosión del Al, que asegura la formación de capas de adsorción de "espesor relativo considerable", o, más probablemente, debido a las especiales características de las capas pasivantes, cuyo efecto puede ser muy superior al del espesor de las películas superficiales de electrólito, haciendo comparable las velocidades de corrosión para espesores muy distintos.

En concordancia con lo anterior, está el hecho de que las intensidades de corrosión estimadas electroquímicamente para el Al apenas difieren cuando, bajo idénticas condiciones de contaminación, se obtienen con y sin adición de la capa de agua de 100 μm de espesor. La pequeña diferencia entre los valores correspondientes a la corrosión bajo capas de humedad visibles y adsorbida, obtenidos por otros autores y recogidos en la tabla IX es un apoyo más en favor de la fiabilidad de la información suministrada por el método electroquímico propuesto.

Desde un enfoque general, válido para todos los metales estudiados, esto sugiere que el pequeño espesor de las capas de electrólito que entran en juego en la corrosión atmosférica (que aún en el caso de lluvia o rocío no suele alcanzar las 100 μm), junto al movimiento de convección forzado por cambios de temperatura o gradientes de concentración y al ilimitado aporte de oxígeno a partir de la atmósfera hacen que, salvo en casos excepcionales, sea la reacción anódica la etapa controlante del proceso global de corrosión (97).

Sólo es de esperar un control catódico, por difusión del oxígeno a través de capas de humedad visibles, cuando la concurrencia de éstas con una concentración suficiente de contaminantes y unos productos de corrosión de escaso poder protector ofrezcan las condiciones óptimas para el desarrollo del proceso anódico (véase la figura 29c).

5.3.4. Los productos de corrosión

Que la naturaleza de los metales y las características de los productos de corrosión que forman condicionen la cinética de corrosión es algo tan lógico y conocido que no merecería la pena insistir, si no se aportan datos nuevos.

Hasta ahora los métodos gravimétricos, integrales, suministraban una velocidad media extensible a la duración total del ensayo, pero ninguna información sobre la evolución de dicha velocidad a lo largo del período de tiempo considerado. ¿Qué ocurre en los momentos iniciales del proceso de corrosión?. ¿Es la naturaleza del metal o son los productos de corrosión formados el factor que gobierna el fenómeno?.

Son preguntas sobre las que algo se sabe y mucho todavía se intuye.

Se sabe que la naturaleza de los metales nobles es la causa de su estabilidad, dado que ni siquiera hay formación de productos de corrosión, o que la capa de pasivación, que se forma sobre el Al en los medios naturales, le confiere la inercia que la termodinámica le niega como consecuencia de su carácter activo.

¿Qué sucede con el Fe, Cu y Zn?.

Sabemos que el primero se ataca aproximadamente un orden de magnitud más que los últimos, a pesar de su situación intermedia en la serie electroquímica. Del Zn podría esperarse un comportamiento tan favorable debido a la formación de capas protectoras, pero en el caso del Cu podría imaginarse que debe su inercia a su carácter seminoble.

La rapidez de respuesta del método electroquímico propuesto desvela las dudas. La figura 14 muestra como superficies

recién lijadas de Al, Cu y Zn expuestas a la atmósfera durante períodos de lluvia, o poco antes de que lloviese, se atacan en los primeros momentos mucho más que al cabo del primer día de exposición. En el Cu y Zn las velocidades iniciales de corrosión son, en muchas circunstancias, del mismo orden que las estimadas para el Fe. Luego, no sólo el Al y el Zn, sino también el Cu, tan alejado de ellos por sus características, debe su elevada resistencia a la corrosión atmosférica a los productos que, como resultado de ella, recubren su superficie protegiéndolo de la acción agresiva del medio.

En el Fe el carácter protector de los productos de corrosión falla, desgraciadamente, requiriendo mucho más tiempo para manifestarse que en los metales no férreos estudiados y, además, en mucho menor grado. Las variaciones en la i_{corr} estimadas para él en la figura 14 son atribuibles a modificaciones en la agresividad de la atmósfera y no al metal ni a los productos de corrosión en sí.

Bajo condiciones controladas sucede algo semejante, bien que para niveles de i_{corr} distintos en función del grado de contaminación. La figura 50 es un ejemplo representativo del comportamiento del Cu. La línea vertical indica la i_{corr} estimada en el momento de añadir la solución contaminante, luego, al secarse ésta, antes de meter las células en recintos a HR = 100%, la i_{corr} se anula, se dispara de nuevo al adsorber humedad y, tras alcanzar rápidamente un valor máximo, decrece lentamente con el transcurso del tiempo, probablemente al ir fijándose el contaminante en la formación de productos insolubles.

Podría argumentarse que el especial comportamiento del Fe se debe a su mecanismo catalítico de corrosión (apartado 1.4.1),

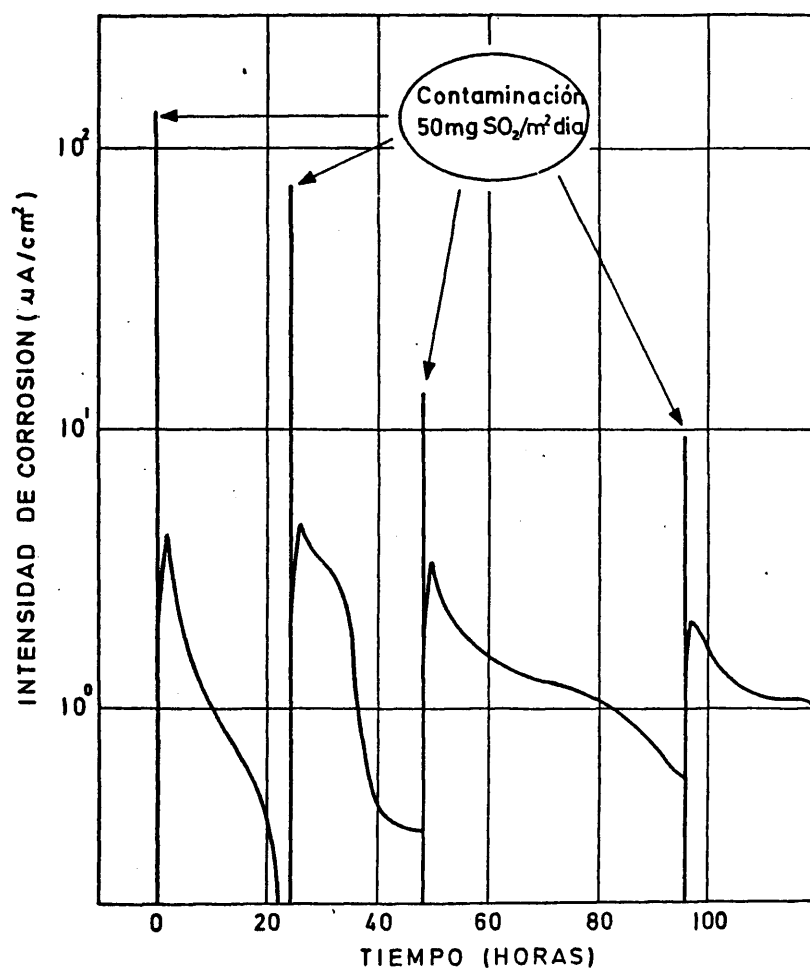


FIG.50.-Variación I_{corr} con el tiempo al adicionar a una célula de cobre, recién lijada al comienzo del ensayo, $50 \text{ mg SO}_2/m^2 \text{ dia}$. En el momento de las adiciones se miden en los días sucesivos penetraciones de 1560, 870, 150 y 110 micras/año

pero la verificación de éste exige la permeabilidad de la capa superficial a los contaminantes y tampoco es necesaria la presencia de estos para alcanzar velocidades de corrosión elevada, basta la presencia de capas visibles de humedad según quedó patente en el apartado anterior.

La existencia de una capa protectora, o de un estrato protector dentro de ella, se revela, a veces, durante el trazado de las curvas de polarización del Cu o del Zn, por un brusco incremento de la intensidad y una curva de retorno por encima de la de ida, con una histéresis muy acusada. El fenómeno es enteramente semejante al que afecta a los metales pasivos en medios clorurados, cuando se produce la perforación de la capa pasivante a un potencial crítico, denominado potencial de ruptura (E_r en la figura 51).

Afortunadamente, al cesar la polarización la capa se autorregenera y, tras periodos no muy largos de tiempo, tanto el Cu como el Zn vuelven a comportarse como antes de la ruptura.

Hasta ahora no se ha encontrado referencias en la bibliografía de un fenómeno semejante, que abre un camino muy sugestivo por la luz que puede proyectar sobre el mecanismo de la corrosión atmosférica de los materiales metálicos que lo presentan.

La morfología de los productos de corrosión, tal como se recoge en las micrografías de las figuras 42-45, no permite adivinar el carácter pasivante de las capas superficiales.

En la figura 42, cuyas micrografías se han tomado tras cinco días de exposición, se observa el carácter abierto de las capas de productos de corrosión sobre el Fe, semejando una masa esponjosa en ausencia de contaminación, con adiciones de SO_2 o

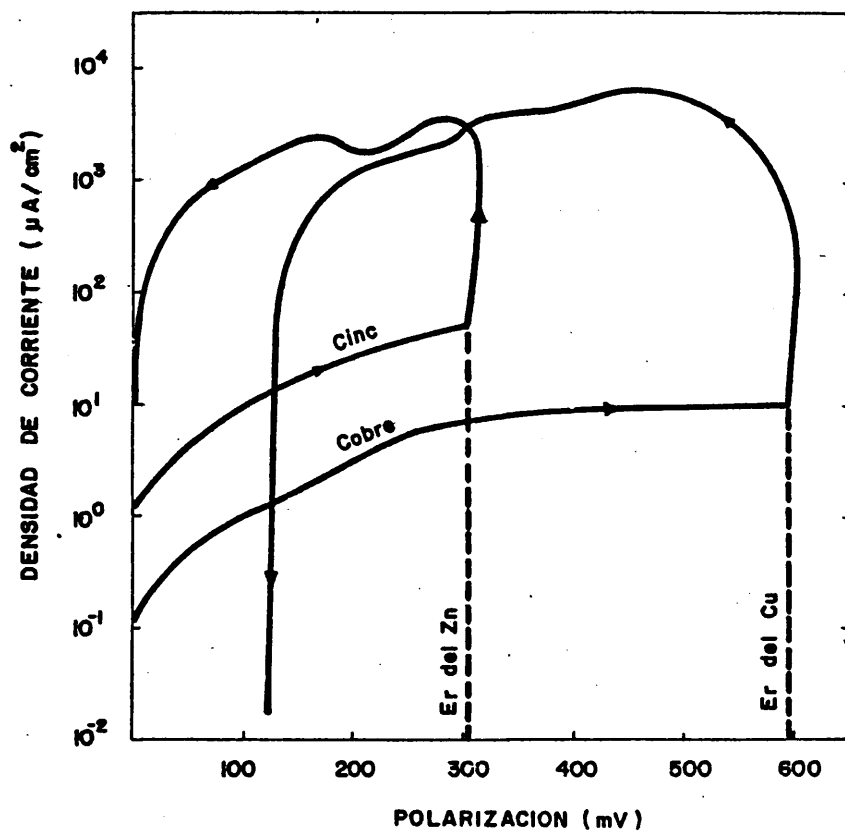


FIG. 51.- Curvas de polarización del Zn para contaminaciones de $100 + 100 \text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$ de NaCl y SO_2 y capa visible de humedad y del Cu para $20 + 20 \text{ mg/m}^2\cdot\text{día}$ de NaCl y SO_2 y superficie aparentemente seca. Se pone de manifiesto la existencia de potenciales de ruptura, fenómeno típico de los materiales en estado pasivo.

combinadas de cloruros y SO_2 , mientras que los cloruros sólo dan lugar a torres huecas, perpendiculares a la superficie, rodeadas de áreas catódicas sin corroer.

En el caso del Zn (figura 43) también los productos de corrosión parecen esponjas en ausencia de contaminación, pero ofrecen una estructura más compacta y homogénea que los de Fe en su presencia, sobre todo cuando es el SO_2 el único contaminante, pudiendo apreciarse, en tal caso, aún las irregularidades del lijado a causa de la extrema finura de las capas. Con adiciones de cloruros, sólo o en combinación con SO_2 , la capa es menos homogénea, mostrando zonas de estructura más abierta y corrosión acentuada.

En el Cu no contaminado o contaminado con SO_2 , más que una verdadera capa de productos de corrosión, se produce un deslustre o cambio de tonalidad como único signo de la corrosión (el tarnishing anglosajón), apreciándose las irregularidades superficiales (figura 44, fila superior). Los cloruros sólo o combinados con SO_2 pueden dar lugar a productos de corrosión menos compactos, si bien lo son más que los desarrollados sobre el hierro.

Finalmente, en el Al la corrosión es localizada en forma de picaduras, revelándose su futura localización por la aparición de montículos salinos, bajo los cuales la deficiencia de oxígeno no garantiza el mantenimiento de la pasividad generándose una picadura. El reticulado de grietas (figura 45) puede ser debido a las tensiones generadas por el óxido en su crecimiento, dado su mayor volumen que el metal consumido en producirlo pero, lo que no cabe duda, es que las roturas de la película pasivante se autorregeneran y el fondo y paredes de los surcos se encuentran protegidos, avanzando el ataque exclusivamente a través de la proliferación del número de picaduras y de la profundización de las mismas.

Micrografías tomadas a los 30 días de exposición muestran aspectos distintos, pero concordantes con los ya descritos.

5.3.5. La temperatura ambiente

Cabría esperar que la velocidad de corrosión atmosférica aumentara al hacerlo la temperatura, como sucede de ordinario con la mayoría de los procesos químicos, respecto a ello todos han leído alguna vez en los libros de texto que tal aumento equivale, por término medio, a una duplicación de la velocidad de reacción por cada 10°C de aumento de la temperatura. Sin embargo estas ideas genéricas no son aplicables al caso de la corrosión atmosférica, pues un aumento de la temperatura, además de acelerar la reacción química, disminuye la solubilidad del oxígeno disuelto en la capa de electrólito superficial (oxígeno indispensable para la verificación de la semirreacción catódica del proceso global de corrosión) y, para un contenido dado de vapor de agua en la atmósfera, reduce la HR ambiental, acciones ambas que tienden a oponerse a la corrosión. El efecto de ésta variable se complica por las interrelaciones con otros factores de corrosión, por lo que el resultado final es incierto y los datos bibliográficos que precisan su influencia escasos y de validez limitada a las condiciones de experimentación. En bastantes estudios experimentales, especialmente en investigaciones "de campo", las velocidades de corrosión medidas se han mostrado prácticamente independientes de la temperatura; otras veces, sin embargo, aumentan ligeramente con esta variable. De todos modos, no parece que se cometa un grave error en los casos que, por desconocimiento del efecto acelerador de la temperatura sobre la corrosión, se prescinde de él (4).

Los datos de la figura 20 parecen contradecir las ideas anteriores, pues reflejan un aumento apreciable de la corrosión

con la temperatura, si bien la contradicción es más aparente que real pues:

- a) el efecto de la temperatura es moderado, ya que en una variación de 40°C , inusual en las atmósferas naturales, multiplica el ataque por seis en la situación más desfavorable,
- b) en los pequeños recintos donde se verifica el ensayo se mantiene la HR constante, sin que se reduzca (y con ello el tiempo de humectación), como sucede en las atmósferas naturales, al aumentar la temperatura.

De todas formas, la figura 20 es válida para las condiciones señaladas al pie, modificándose el efecto de la temperatura con el tipo y cuantía de la contaminación, como ponen de relieve las curvas 1 y 3 de la misma figura en el caso del Fe.

En ausencia de contaminación las medidas electroquímicas se vuelven difíciles a causa de la pequeñez del ataque en los metales no férreos, pero de los resultados obtenidos se deduce una dependencia insignificante de la velocidad de corrosión con la temperatura para el Zn y Al y un aumento moderado en el caso del Cu hasta unos $40-50^{\circ}\text{C}$, seguido de un suave descenso al seguir aumentando la temperatura.

Puede concluirse pues que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión atmosférica no puede asimilarse a una ley sencilla, al resultar influenciado por otros factores de corrosión y que, en todo caso, es siempre moderado, mucho menor que el de la contaminación (figuras 19 y 29-32), HR (figuras 18 y 19) o cuantía del electrólito superficial (figuras 12, 13 y 48).

5.4. EL SISTEMA: METAL/PRODUCTOS DE CORROSION/ATMOSFERA

Demostrado el papel importante de los productos de corrosión que se interponen entre el metal y el medio agresivo, en éste caso la atmósfera, resulta lógico pensar que, más correcta que la formulación tradicional de los sistemas, metal/atmósfera, sería una en que se tuvieran en cuenta estas fases que aparecen como resultado del proceso corrosivo, de forma que, salvo en la iniciación del mismo, el sistema real a considerar es el trifásico: metal/capa de productos de corrosión/atmósfera.

Llegados a este punto y conocido que la existencia de una capa depositada o adsorbida de humedad es imprescindible para que la corrosión se desencadene, se estimó de interés comprobar hasta qué punto los productos de corrosión condicionaban la adsorción de humedad. Para ésto no resultaban válidos los métodos electroquímicos puesto que sólo informan de la existencia de las capas adsorbidas cuando las medidas son posibles, pero no de la entidad de ellas. Por ello, con probetas precorroidas durante un mes con capas de agua de 100 μm de espesor pero sin contaminación y en otras precorroidas con 100 $\text{mg}/\text{m}^2\cdot\text{día}$ de SO_2 , de NaCl y 100 de SO_2 + 100 de NaCl , se trató de medir por vía gravimétrica la cantidad de agua captada en atmósferas de diferentes HR y la corrosión asociada en cada caso, obteniéndose los resultados condensados en las figuras 34-37.

Antes de nada digamos que con superficies metálicas limpias no se detectaba variación medible de peso, lo cual era de esperar pues, según otros autores, en tales condiciones las capas adsorbidas son tan sólo bimoleculares a HR tan elevadas como el 90% (26).

Aceptando una disposición uniforme de la humedad adsorbida sobre la superficie aparente (lo cual evidentemente no es

real), se obtendrían los espesores de capas indicados en los gráficos situados a la izquierda y los aumentos de peso por corrosión (diferencias de peso después de 24 h de desecación en H_2SO_4 concentrado antes y después de expuestas las probetas a cada HR) reunidas en los gráficos de la derecha. En el caso del Fe, aceptando que se forma preponderantemente $FeOOH$ con capas adsorbidas de humedad, cómo se ha comprobado por difracción de rayos X, se ha calculado la penetración a que equivaldría la corrosión, para juzgar sobre la peligrosidad de la misma.

Puede observarse:

- que la contaminación con cloruros da lugar a una mayor higroscopicidad de los productos de corrosión que las adiciones de SO_2 ;
- que si bien el agua adsorbida facilita la corrosión y la hace posible no existe correlación estrecha entre su cantidad y el ataque producido, pues muchas veces los productos de corrosión formados en ausencia de contaminación adsorben cantidades comparables a las adsorbidas por capas contaminadas con cloruros y mayores que las contaminadas por SO_2 y, sin embargo, generan una corrosión mucho menor que éstos;
- que a igualdad de contaminación y capa de agua adsorbida la naturaleza de las capas superficiales imponen su ley, permitiendo en los metales no férreos una corrosión mucho menor que en el Fe;
- que en el Al parecen resultar más agresivas HR del 70-90% que las atmósferas saturadas, posiblemente porque las picaduras se formen o progresen mejor con capas de humedad adsorbida más finas que las constituidas

a $HR \approx 100\%$. Esto, a pesar del limitado margen de seguridad que permite la figura 37b, encaja bien con los diagramas tridimensionales gravimétricos y electroquímicos de las figuras 32 y 24, y

- que en el Cu los efectos del contaminante desaparecen rápidamente si se exceptúa el caso de los cloruros, resultando curioso que el SO_2 lejos de reforzar la acción de los cloruros como en el Fe la inhibe. Ahora bien esto concuerda nuevamente con la información previa obtenida por vía gravimétrica (véase la figura 31a).

Como en estos ensayos no se seguía añadiendo contaminante, su efecto se iba atenuando con el tiempo, incluso en el caso del Fe que, a pesar del probado efecto catalítico del SO_2 o los cloruros, acaba por fijarlos en algún compuesto insoluble o inocuo. En la figura 52 puede apreciarse, para dicho metal, como en una repetición de los ciclos de humedad se reduce el ataque notablemente, aunque las capas de humedad adsorbida no hayan modificado su espesor.

A modo de resumen podría decirse que los ensayos con probetas precorroídas confirman:

- a- el sinergismo existente entre los contaminantes y la humedad, siendo necesaria la concurrencia de ambos factores de corrosión para que se produzcan ataques considerables (si se exceptúan las capas visibles de electrólito capaces por sí solas de producir ataques significativos).
- b- el carácter protector de las capas de productos de corrosión desarrolladas por el Cu, Al y Zn.
- c- el importante papel jugado por la naturaleza de los productos de corrosión en la captación de agua de la atmós

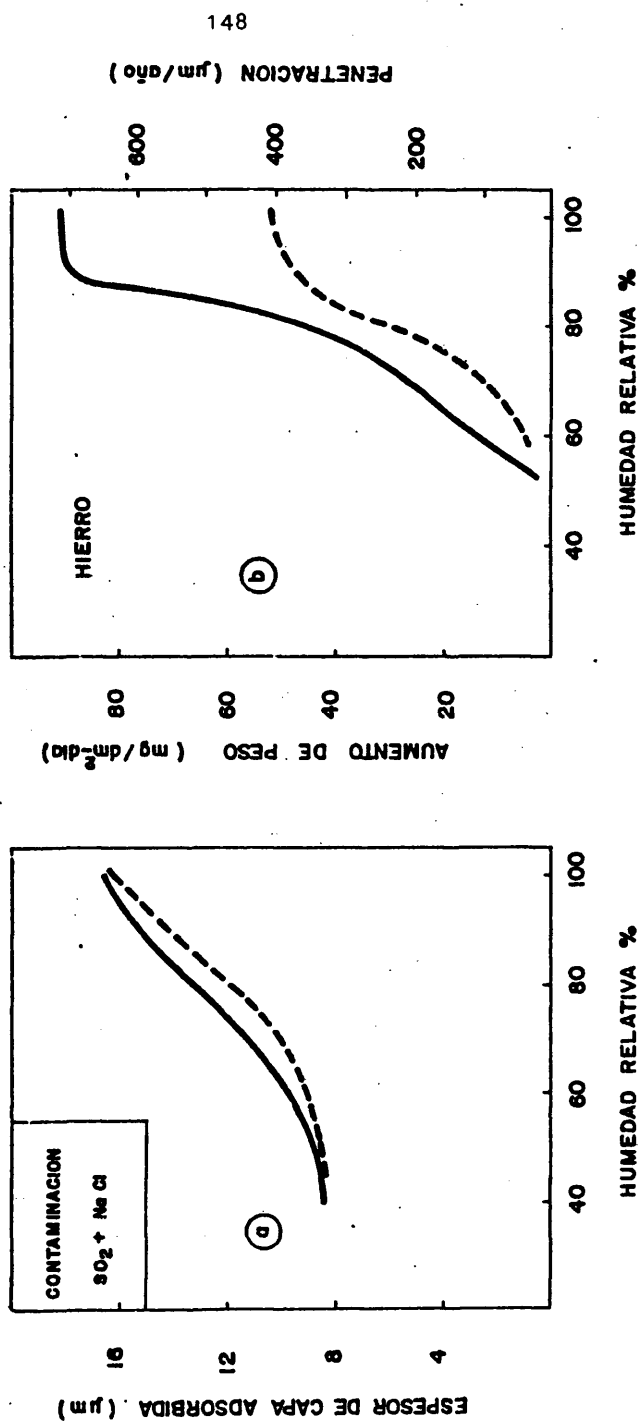


FIG. 52.- Captación de agua y corrosión en función de la humedad relativa de probetas de Fe precorroidas durante un mes con adiciones de 100 mg/m²d de SO₂ + 100 mg/dm²d de NaCl. Los datos de las curvas continuas se tomaron inmediatamente después de cesar las adiciones de contaminantes y los de las curvas a trazos después de transcurridos 15 días. Mientras el poder higroscópico se conserva se va perdiendo poco a poco la agresividad de los contaminantes.

fera, hasta el punto de transformar el concepto de HR_{crit} , ya que para cada metal podría hablarse de distintas HR_{crit} en función de los productos de corrosión que lo recubran.

5.5. LOS CONTAMINANTES COMO ESTIMULADORES E INHIBIDORES DE LA CORROSION ATMOSFERICA

5.5.1. Aditividad de efectos. Papel ambivalente del SO_2

Si se considera la ecuación [24], donde se expresa la corrosión atmosférica C como producto de cuatro factores primarios, representando uno de ellos, f_c , el efecto estimulador de la corrosión a causa de los contaminantes del aire, se podría aceptar, siguiendo a Feliu y Morcillo, que f_c está determinado esencialmente por la presencia y concentración del SO_2 y los cloruros (43).

Cuando existe uno sólo de estos contaminantes f_c se obtendría directamente comparando, a igualdad del resto de condiciones, la corrosión sin y con el efecto del contaminante, resultando valores crecientes de f_c en función de la concentración, plasmados gráficamente por los autores para Fe, Cu, Al y Zn (43).

Pero en presencia de contaminación combinada es difícil precisar la magnitud de f_c . No obstante, los datos de 13 estaciones de ensayos naturales se adaptan aceptablemente a la hipótesis de que f_c se incrementa paralelamente a la suma de los efectos individuales de los contaminantes

$$f_c = 1 + \alpha + \beta \quad [25]$$

siendo α el término relacionado con la influencia de la contaminación por SO_2 y β el correspondiente a la contaminación por cloruros.

Esto es válido para el Fe, Cu y Zn, mientras que con el Al, al presentarse ambos contaminantes simultáneamente, más que unir sus acciones individuales parece que las multiplican, según la expresión

$$f_c = 1 + \alpha \cdot \beta \quad [31]$$

En el caso del Fe y Zn sometidos a atmósferas controladas, una simple ojeada a las figuras 29 y 30 revela la existencia de una clara dependencia entre el ataque y la concentración de cada contaminante. Si se cumpliera la aditividad de efectos, sumando a la corrosión en ausencia de contaminación los incrementos ocasionados en ella por una determinada concentración de cloruros y de SO_2 , se obtendría la corrosión resultante de la actuación conjunta de ambos contaminantes.

Al comparar los ataques así calculados con los obtenidos gravimétricamente resultan las figuras 53 y 54, respectivamente. Las gráficas de la figura 53 prueban que la dependencia corrosión-contaminantes se ajusta aproximadamente a la preconizada en la ecuación [25], en el caso del Fe expuesto a HR del 80% y 100%. No sucede así en presencia de capas visibles de humedad, condiciones para las que las penetraciones determinadas por gravimetría se agrupan en un estrecho margen de valores (figuras 29c y 53c), como si el efecto de los contaminantes se viese controlado por algún fenómeno que actuase sobre la cinética de corrosión e impusiera un límite superior.

También se da con el Zn una distinción clara entre el comportamiento con capas de humedad adsorbidas (partes superior y central de la figura 30) y visibles (parte inferior de la misma figura). La relación entre corrosión y concentración de cloruros o SO_2 sigue siendo evidente, existiendo un débil efecto sinérgico

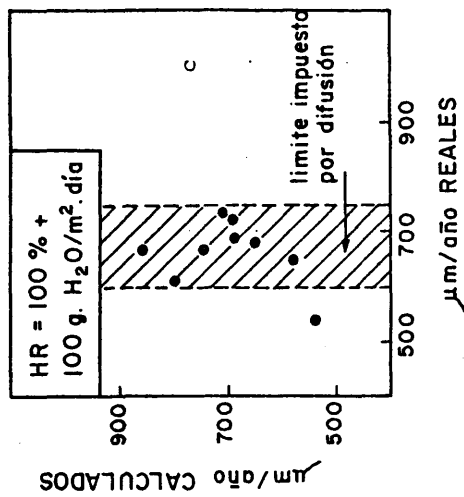
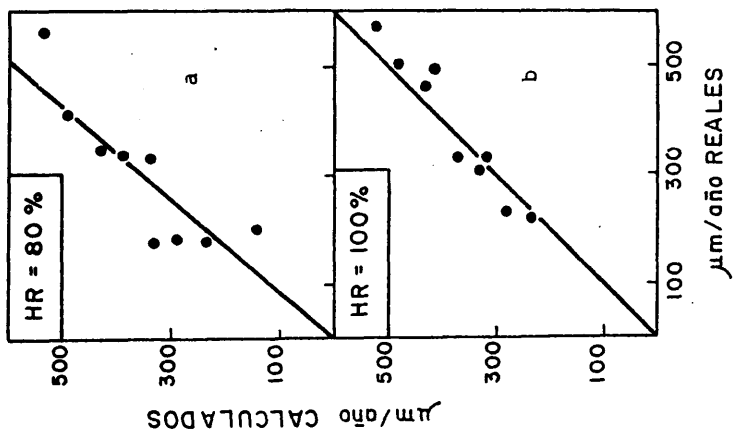


FIG. 53.- Comparación de la corrosión real con la calculada suponiendo una aditividad de los efectos de los contaminantes. Se observa que dicha aditividad representa aproximadamente lo que ocurre con el Fe en presencia de capas de humedad adsorbida, pero no con fases líquidas visibles.

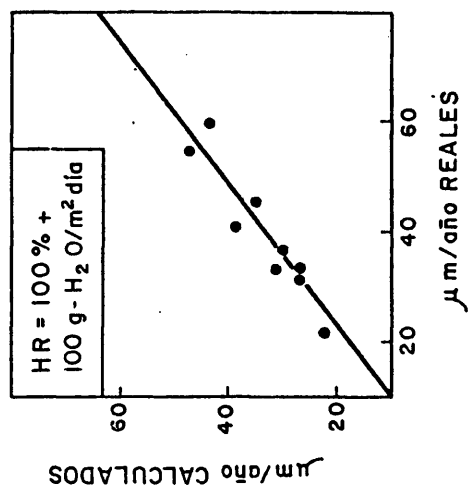
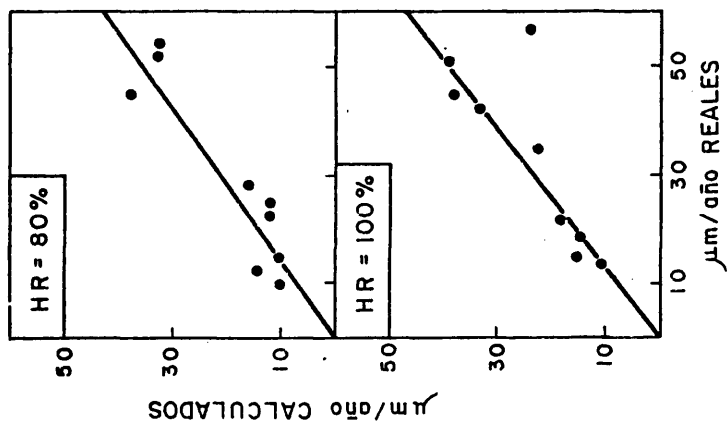


FIG. 54.- Con el Zn la aditividad de efectos es también aplicable en presencia de capas visibles de electrolito, aunque, en tales circunstancias, las adiciones de SO₂ inhiben la corrosión en lugar de acelerarla.

entre ambos contaminantes, puesto que las penetraciones calculadas suponiendo aditividad de efectos representan aproximadamente el 70% de las reales, como determinan las gráficas de la figura 54. Ahora bien, aunque la aditividad de efectos siga reflejando aproximadamente los hechos, hay que destacar que el efecto del SO_2 en presencia de capas visibles de electrólito es de signo negativo, es decir, frena o inhibe la acción agresiva de los cloruros en lugar de exaltarla. La acción protectora del SO_2 se mantiene a todos los niveles ensayados de cloruros y es tanto más eficaz cuanto mayor es la concentración de SO_2 .

Este inesperado caracter inhibidor del SO_2 en presencia de fase acuosa no se ha encontrado descrito en la bibliografía para el caso del Zn, pero recuerda en cierto modo el efecto inhibidor del agua sobre el Al, Ti y acero inoxidable en contacto con ácido acético. El ácido anhídrido destruye localmente la pasividad de estos materiales produciendo daños graves, mientras que adiciones de 0,06-0,1% de agua al ácido son suficientes para mantener inalterada la película pasivante (75).

No se quiere equiparar con esto el caracter de las capas formadas sobre el Zn con las películas continuas, invisibles y protectoras del Al, Ti o inoxidable, que responden al concepto clásico de pasividad. Las capas formadas sobre el Zn son visibles aunque sean muy finas y se forman por disolución del metal y precipitación de sales insolubles y no por conversión directa. No obstante, su valor protector las sitúa en un escalón intermedio entre el Fe y los materiales metálicos pasivos, cerca a veces de las capas formadas sobre aquél y próximas en ocasiones a las desarrolladas sobre éstos, hasta el punto de mostrar como ellas potenciales críticos de ruptura (figura 51).

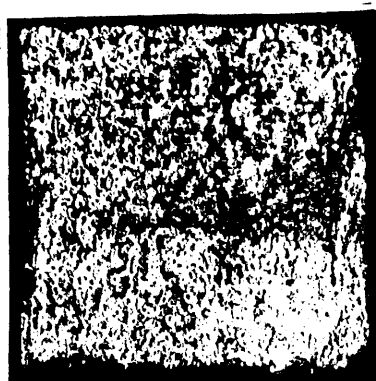
A causa de ésta analogía con las capas pasivantes del Al, Ti o inoxidable, es de suponer que el agua o el ion OH^- son necesarios en ambos casos para la constitución de las capas protectoras superficiales, garantizando el agua la pasividad de éstos materiales o el máximo valor protector de las capas precipitadas sobre el Zn, precisamente cuando la abundancia de electrólito hacia temer un mayor ataque.

Ante el temor de que el efecto fuese debido a la adición directa del contaminante en forma de sulfato, se repitieron ensayos desprendiendo SO_2 por reacción de ácido sulfúrico con un sulfito, reproduciéndose el comportamiento. El simple aspecto de las capas de productos de corrosión, que puede apreciarse en las fotografías de la figura 55, descubre que la homogeneidad, compacidad y adherencia de las mismas crecen al hacerlo las adiciones de SO_2 , haciendo sospechar mucho antes del término del ensayo el comportamiento singular comprobado luego.

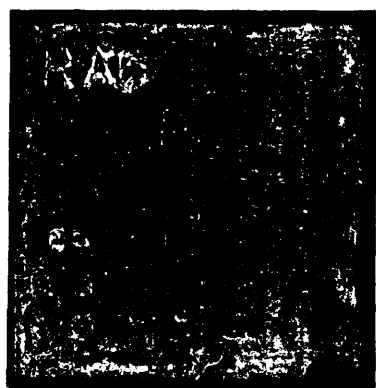
5.5.2. La falta de aditividad de efectos

La aditividad de efectos del SO_2 y los cloruros que, con las matizaciones expresadas en el apartado anterior, es válida para la corrosión del Fe y Zn en pequeños recintos de ambiente controlado, no es aplicable al caso del Cu y Al. Un examen superficial de las figuras 31 y 32 pone de relieve dicha falta de aditividad, no siendo necesario recurrir a gráficos como los de las figuras 53 y 54 para demostrar lo que resulta evidente.

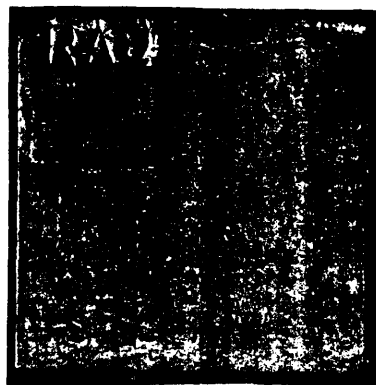
Merece, no obstante, destacarse que el efecto inhibidor del SO_2 para la corrosión del Zn por los cloruros en presencia de capas visibles de agua se repite con el Cu, si bien ahora para capas de humedad adsorbidas y a una HR del 80%. La inhibición es efectiva para relaciones $\text{SO}_2/\text{Cl}^- = 1$, pero ya deja de serlo cuando dicha relación se reduce a 0,5 o 0,4.



20 mg $\text{SO}_2/\text{m}^2.\text{día}$



50 mg $\text{SO}_2/\text{m}^2.\text{día}$



100 mg $\text{SO}_2/\text{m}^2.\text{día}$

FIG. 55.- Fotografías de las probetas de Zn expuestas durante un mes a la acción de capas acuosas visibles contaminadas con distintas proporciones de SO_2 .

La agresividad mayor de los cloruros en comparación con el SO_2 y la actividad máxima a la HR = 80%, entre las ensayadas, concuerda con los datos obtenidos con probetas precorroidas durante un mes y sometidas luego a distintas HR (figura 36b).

Quizás sea el ataque localizado del Al la razón de la topografía irregular de los diagramas tridimensionales de la figura 32 y de la dispersión de datos característica de los ensayos electroquímicos, tanto como de los gravimétricos. A pesar de todo resulta claro que la HR del 80% es tan agresiva o más que la del 100%, o la presencia de capas visibles de electrólito, lo que, nuevamente, vuelve a estar en concordancia con los ensayos realizados sobre probetas precorroidas (figura 37b).

También resulta claro que el sinergismo entre los efectos de los cloruros y SO_2 , detectado en ensayos naturales de larga duración (43), no se ha presentado en los ensayos de laboratorio, ni tan siquiera la aditividad de efectos. La corrosión es localizada tanto en presencia de cloruros como de SO_2 o con ambos contaminantes e, incluso, en ausencia de contaminación, situándose las picaduras preferentemente en el borde de las gotas cuando el electrólito no se distribuye en una capa uniforme y continua. Este último efecto es el inverso del que cabría esperar de una aireación diferencial, atacándose las áreas más aireadas, debido a que en ellas el potencial de corrosión supera al de ruptura de la capa pasiva, generándose las picaduras.

No deben extrañar las diferencias entre los comportamientos en ensayos de exposición natural y los realizados en laboratorio pues:

- a) las condiciones en el laboratorio se han mantenido invariables y en las atmósferas naturales las probetas quedan sometidas a ciclos de humidificación-secado;

- b) la aditividad, el sinergismo de efectos de los contaminantes o, en sentido más amplio, el efecto combinado de los mismos, depende de las variables del medio, incluso en lo que al signo se refiere, como quedó patente en el Zn con el SO_2 ;
- c) quizás el factor tiempo, sobre todo en el caso del Al, tenga también una influencia decisiva, al darse periodos de incubación de picaduras y de propagación de las mismas, siendo muy probable que la duración de nuestros ensayos no exceda del periodo de incubación y, a largo plazo, el papel esencial le corresponda al de propagación.

5.6. COMPORTAMIENTO DEL HIERRO

5.6.1. La corrosión del Fe a la luz de los resultados propios

A pesar de que en la corrosión atmosférica del Fe, como de los otros metales, intervienen muchos factores de corrosión que complican extraordinariamente el proceso e impiden formulaciones cinéticas generales válidas para cualquier conjunto de circunstancias, existen unos conocimientos básicos sobre el fenómeno que sí mantienen su validez y a partir de los cuales se puede avanzar en el conocimiento de cada caso particular. Tales pilares son:

- a) que el fenómeno sólo es significativo por encima de una HR, generalmente denominada HR_{crit} ,
- b) que la corrosión atmosférica es un fenómeno de naturaleza electrolítica,
- c) que el fenómeno tiene lugar con participación de pequeñas cantidades de H_2O , lo que unido a la ilimitada oferta de O_2 hace esperar que, a menudo, gobiernen su cinética los procesos anódicos.

- d) que la probada dependencia de la velocidad de corrosión con la actividad del H_2O en la atmósfera (HR) y la presencia o ausencia de capas visibles de electrólito, conduce a la suposición de que dicha sustancia interviene no sólo como portador y garantizador de la conductividad iónica, sino como sustancia activamente participante en el mecanismo global de corrosión (97),
- e) que garantizada la presencia de electrólito en cantidad suficiente, la peligrosidad del fenómeno viene condicionada decisivamente por la existencia, también en cantidad suficiente, de sustancias estimuladoras de la corrosión (contaminantes atmosféricos),
- f) que estos estimuladores son capaces, en virtud de un mecanismo de actuación catalítico, de promover por cada molécula la formación de múltiples moléculas de productos de corrosión, si bien no de un número ilimitado de ellas.

Todos estos supuestos, excepto el f), son aplicables al Al, Cu y Zn lo mismo que al Fe.

El ciclo de catálisis propuesto por Schikorr, reacciones [12] y [13] (ciclo de regeneración del ácido) presupone también la existencia de un electrólito sobre la superficie metálica, lo que ha impulsado a varios investigadores a proponer distintas etapas parciales donde el mecanismo electroquímico queda más de manifiesto, aunque los reactantes de partida y los productos de corrosión sean los mismos (97)(98)(99).

Partiendo de una serie de hipótesis verosímiles se llega a fórmulas que expresan una relación precisa entre la velocidad de corrosión atmosférica y determinados factores de corrosión, como

puedan ser la actividad del agua en las capas superficiales de electrólito y la actividad del contaminante (99):

$$V_{\text{corr}} = K \cdot a(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot a(\text{SO}_4^{=}) \quad [32]$$

Nuestra experiencia nos inclina a pensar que los factores de corrosión influyen de muy distintas maneras según el conjunto de circunstancias y que cuantos más factores se consideren más restringido resulta el campo de validez de ecuaciones cinéticas como la [32] o parecidas a ella. Baste recordar al respecto, para juzgar el riesgo de aceptar hipótesis generalizantes, que con el Zn y Cu, a veces, los iones $\text{SO}_4^{=}$ pueden actuar como inhibidores de la corrosión y como estimuladores de ella en otras circunstancias.

En esta investigación se pasa, por primera vez, de la hipótesis a la práctica, estudiando con métodos electroquímicos fenómenos electroquímicos. Los resultados obtenidos no entran en momento alguno en conflicto con los métodos gravimétricos de medida directa de la corrosión, como se desprende de la comparación de las figuras 21-24 y 29-32. Son válidas pues, en toda su amplitud, las ideas básicas a)-f), decantadas de largos años de experiencia, sólo que muchas de ellas se prueban con argumentos mucho más firmes.

La figura 56 al ser obtenida electroquímicamente prueba el punto b) y, por sus resultados los puntos a), c) y d). Trasladada a coordenadas semilogarítmicas resulta la figura 57, de la que se deduce la expresión:

$$\text{Log } i_{\text{corr}} = n + m \cdot \text{HR} \quad [33]$$

que, teniendo en cuenta que la corrosión se produce para $\text{HR} > \text{HR}_{\text{crit}}$ puede transformarse en:

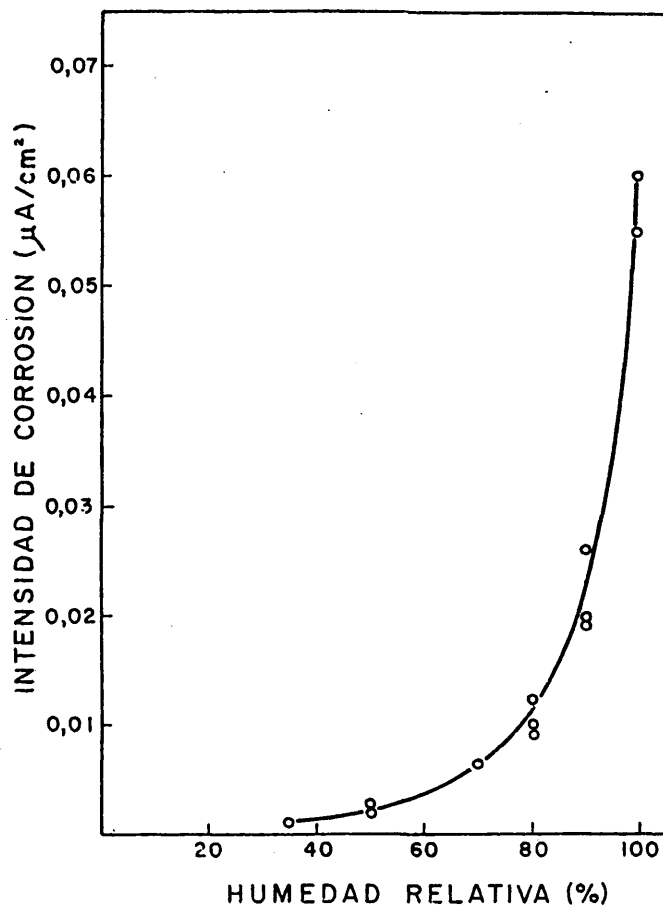


FIG. 56.- Efecto de la HR sobre la velocidad instantánea de corrosión. Estimaciones realizadas con célula de Fe en atmósfera controlada. Se expuso previamente durante 17 días en la azotea del CENIM. Durante el ensayo no se añadió contaminación.

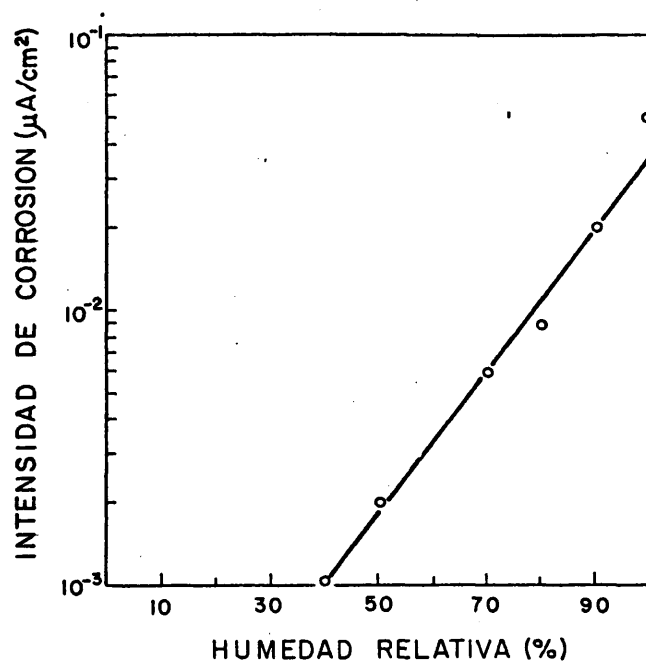


FIG. 57.- Efecto de la HR sobre la velocidad instantánea de corrosión. Estimaciones realizadas en atmósferas de humedad relativa controlada y a temperatura de 30°C. La célula estuvo expuesta previamente durante 17 días en la azotea del CENIM para preoxidarse. Durante el ensayo no hubo aportación de contaminante.

$$\log i_{\text{corr}} = n_0 + m' \left(\frac{HR - HR_{\text{crit}}}{100} \right) \quad [34]$$

donde la constante n_0 representa el $\log i_{\text{corr}}$ a la HR_{crit} , es decir $\log i_{\text{corr}}^{\text{crit}}$.

Naturalmente sobre las constantes n_0 y m' influyen tanto la presencia y tipo de contaminantes como el valor protector de los productos de corrosión.

Expresando m' en función de otra constante m'' , de manera que:

$$m' = m'' \left(\frac{100}{100 - HR_{\text{crit}}} \right) \quad [35]$$

la expresión [34] adopta la forma

$$\log i_{\text{corr}} = \log i_{\text{corr}}^{\text{crit}} + m'' \left(\frac{HR - HR_{\text{crit}}}{100 - HR_{\text{crit}}} \right) \quad [36]$$

ecuación a la que han llegado otros investigadores trabajando con células electroquímicas multilaminares de dos metales diferentes (59).

Si de los datos de laboratorio se pasa a los obtenidos electroquímicamente sobre células expuestas en la atmósfera del CENIM, se obtienen a largo plazo figuras como la 15, de la que se derivan leyes de tipo exponencial acordes con la expresión

$$C = A \cdot t^n \quad [22]$$

representada en la figura 4.

En la figura 58 se han comparado los datos resultantes de ensayos gravimétricos efectuados en la misma estación de ensayos

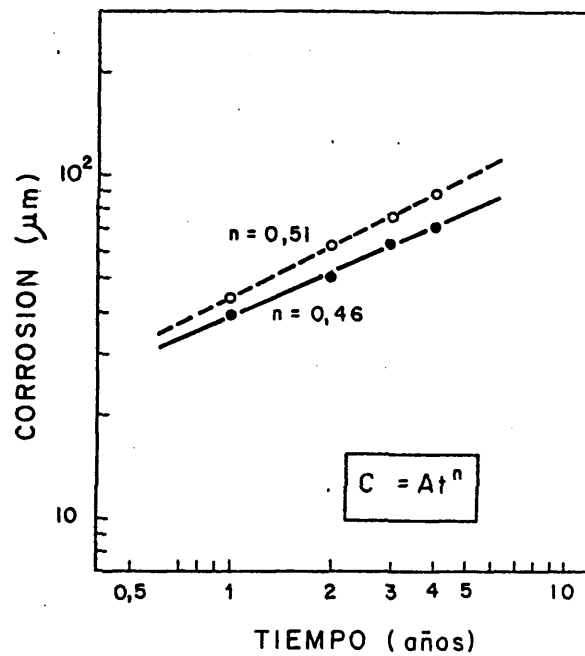


FIG. 58.- Verificación aproximada de leyes de tipo exponencial para la corrosión atmosférica, con datos derivados de las estimaciones electroquímicas de la figura 15.

(4), unidos por la recta de trazos, con los deducidos de la figura 15, adoptando un tiempo de humectación anual de 2600 h (4) y una i_{corr} representativa de cada periodo anual (la media de los histogramas de las figuras 16 y 17 y otras similares). El exponente $n = 0,46$, obtenido por vía electroquímica, está en aceptable concordancia con el 0,51 deducido de los ensayos gravimétricos de larga duración.

Las penetraciones estimadas resultan inferiores a las medidas, aunque dentro del factor máximo de error de dos atribuible al método de resistencia de polarización (80), si bien puede ser indicio de que el valor intermedio de 0,026 V, elegido para la constante B de la fórmula de Stern [26], no es el más adecuado para el Fe. El curso de las curvas de polarización de la figura 25, al no ofrecer tramos lineales bien definidos, no permite precisar experimentalmente el valor correcto de B.

La falta de potenciales de ruptura en las curvas de polarización del Fe semejantes a los encontrados bajo ciertas condiciones para el Cu o Zn (figura 51), unido al hecho de que la velocidad de corrosión sea para aquel aproximadamente un orden de magnitud superior a la de éstos, induce a pensar que los productos de corrosión no establecen ninguna separación eficaz entre la superficie metálica y el medio agresivo, de forma que las reacciones responsables de la corrosión deben desarrollarse en la interfase hierro/productos de corrosión, de acuerdo con un mecanismo como el esquematizado en la figura 59, o próximo a él (100).

Lo que antecede demuestra que, al menos en el caso del Fe, el método propuesto estima la corrosión y conduce a idénticas conclusiones que los procedimientos gravimétricos, pero mucho más cómodamente y suministrando una información de mucha mayor calidad

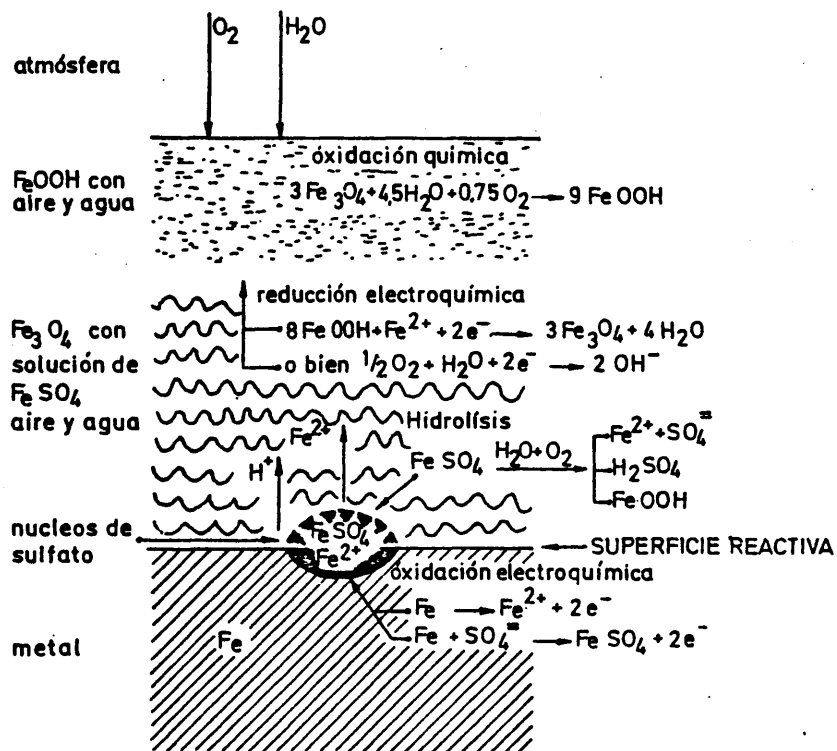


Fig 59.-Representación esquemática del mecanismo de corrosión atmosférica del Fe contaminado con SO_2 , según ideas de Kunze (101) y Evans y Taylor (98) esencialmente

sobre las relaciones causa-efecto entre los distintos factores de corrosión y la corrosión misma.

5.6.2. Control catódico de la corrosión atmosférica del Fe

Ya se han expresado con anterioridad las condiciones que llevan a imponer un control del fenómeno de corrosión atmosférica dependiente de la semirreacción anódica. Ahora bien, situándose en el caso más desfavorable, es decir, facilitando al máximo el ataque con adiciones de contaminantes y asegurando la presencia de capas visibles de electrolito, puede acelerarse de tal modo el proceso anódico que pase el catódico a imponer un límite independiente de la concentración de estimuladores de la corrosión que, recuérdese, sumaban sus efectos, aproximadamente, en el caso del Fe.

El diagrama tridimensional de la figura 29c, obtenido en las condiciones especialmente desfavorables señaladas, confirma con su topografía plana, para concentraciones de cloruros o $\text{SO}_2 \gg 20 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{día}$, la existencia de tal límite, situado en torno a $700 \text{ } \mu\text{m/año}$ de penetración.

Si fuese la cantidad de oxígeno que atraviesa por difusión la capa líquida de $100 \text{ } \mu\text{m}$ de espesor (espesor al que equivalen $100 \text{ g H}_2\text{O/m}^2$) y llega hasta la superficie metálica para participar en la reacción catódica la etapa controlante, en dicha superficie se agotaría el oxígeno, con lo que la velocidad del proceso podría expresarse por la ley de Fick simplificada:

$$\frac{d n}{d t} = - D S \frac{C_{\text{O}_2}}{\delta} \quad [37]$$

que, considerando la unidad de superficie y expresando la velocidad $\frac{d n}{d t}$ en función de la intensidad límite de difusión, i_{D, O_2}

en lugar de hacerlo en moles/seg, se puede transformar en:

$$\frac{i_{D,O_2}}{z F} = - D_{O_2} \frac{C_{O_2}}{\delta} ; i_{D,O_2} = - zF \frac{D_{O_2} C_{O_2}}{\delta} \quad [38]$$

siendo z el número de eq/mol O_2 , F el Faraday expresado como Amp. seg/eq, $D_{O_2} \approx 10^{-5}$ cm²/seg el coeficiente de difusión del oxígeno en agua (26); $C_{O_2} = 2,10 \cdot 10^{-7}$ mol/cm³ la solubilidad del oxígeno en agua a la temperatura de ensayo (102) y $\delta = 100$ μm el espesor de las capas de tránsito en soluciones poco agitadas (solamente por convección).

De [38] resulta:

$$i_{D,O_2} = - 4.96500 \frac{2,1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} \frac{\text{Amp}}{\text{cm}^2} = 81 \cdot 10^{-6} \text{Amp/cm}^2 \quad [39]$$

intensidad límite que permitiría una penetración de 940 μm/año, algo superior a la de 700 μm/año obtenida experimentalmente, pero en más que aceptable concordancia con ella como para asegurar que: en el Fe muy contaminado y con capas visibles de electrólito, la difusión del oxígeno atmosférico a través de ellas llega a controlar la cinética de corrosión atmosférica.

Podría aducirse que cuanto más finas fuesen las capas de electrólito mayor debería de ser la corrosión, pues menor sería la distancia a recorrer por el oxígeno hasta alcanzar la superficie metálica. Que no suceda así, sino al contrario, es un indicio de que al tiempo que se facilita el proceso catódico se dificulta el anódico, como prueban las figuras 25-28, pasando éste a controlar el fenómeno.

5.6.3. Resultados analíticos y cortocircuitos de las células

Los análisis de los productos de corrosión por difracción de rayos X revelan que el FeOOH es el constituyente esencial de las capas de productos de corrosión formadas en presencia de capas de humedad adsorbidas, tanto cuando el contaminante es el SO_2 , como los cloruros, o la combinación de ambos, pero que la magnetita, Fe_3O_4 , se forma con preferencia al FeOOH bajo capas visibles de electrolito (figura 38, tabla VIII).

Estos resultados analíticos ayudaron a interpretar una de las experiencias electroquímicas más desorientadoras, las enormes i_{corr} estimadas cuando los productos de corrosión formados en recintos de atmósfera controlada, con adiciones de $100 \text{ g H}_2\text{O/m}^2$ ($100 \mu\text{m}$ de espesor), puenteaban ánodos y cátodos contiguos, por encima del aislante. En cambio, las células expuestas a la atmósfera natural seguían proporcionando datos correctos a pesar que, con el tiempo, llegasen a producirse puentes de óxido entre láminas metálicas vecinas.

En el primer caso los puentes de productos de corrosión invalidaban la célula ya que conducían a i_{corr} inverosímilmente elevadas, denotando corrosiones intensas incluso cuando la HR se descendía muy por debajo de los valores usuales de la HR_{crit} .

En las pilas locales de corrosión el circuito eléctrico se cierra entre ánodos y cátodos por conducción iónica en el seno del electrolito y por conducción electrónica en el interior del metal. Si en los puentes de productos de corrosión existiera una conducción electrónica apreciable, la polarización impuesta por el potencióstato generaría un paso de corriente con independencia del fenómeno de corrosión, conduciendo a estimaciones tanto más erróneas cuanto más apreciable fuese la conductividad electrónica.

Como la conductividad electrónica de la magnetita es la mayor de las de todos los óxidos metálicos (resistividad = $2 \cdot 10^{-2}$ ohm-cm), varios órdenes de magnitud superior a las de los otros óxidos de Fe (103), y los problemas descritos sólo se presentan cuando se forma en la corrosión esencialmente magnetita, según han puesto los ensayos de difracción de rayos X de manifiesto, todo hace pensar que la célula multilaminar se comporta como una simple resistencia óhmica cuando la magnetita da lugar a puentes entre láminas vecinas. Realmente sucede así, pues al compensar con el potencióstato la caída IR entre los electrodos de trabajo y referencia (entre las láminas contiguas) los puentes de Fe_3O_4 se transforman en verdaderos cortocircuitos eléctricos y la intensidad medida para polarizaciones de 10 mV se dispara.

Que no suceda lo mismo en células expuestas a la intemperie se explica porque el Fe_3O_4 formado en momentos de lluvia o bajo capas de rocío se reoxida a FeOOH en los períodos secos subsiguientes (98).

Puesto que los óxidos de Fe pueden reducirse eléctricamente a Fe metálico (104), podría pensarse en cortocircuitos de puentes metálicos formados en el momento de hacer las medidas. Esta posibilidad parece mas remota, ya que el metal finamente dividido es mucho menos estable que la magnetita, debiendo reoxidarse facilmente y, sin embargo, los cortocircuitos, una vez formados, persisten.

Lo cierto es que, lamentablemente, éste tipo de incidencias arruinó muchos ensayos en los momentos más importantes, exigió un gran número de horas dedicadas a trabajos de recuperación de las células estropeadas e hizo nacer inquietudes sobre la validez del método en condiciones que, a priori, eran ideales para su aplicación dada la presencia visible de electrólito.

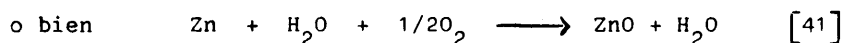
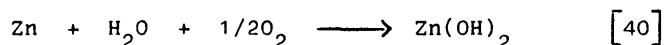
5.7. COMPORTAMIENTO DE LOS METALES NO FERREOS ESTUDIADOS

5.7.1. Consideraciones generales

De entre los metales no férreos estudiados no cabe duda que el Al está en estado pasivo y se ataca localmente, formando picaduras o ampollas (figura 33), allí donde la capa de pasividad se rompe. En el caso del Cu y del Zn la corrosión atmosférica puede asimilarse también a un mecanismo de corrosión en estado pasivo, incluso en presencia de estimuladores. Ciertamente que las capas de productos de corrosión formadas sobre ellos participan de las características de las formadas sobre el Fe, en el sentido de que, a pesar de su carácter protector, permiten una corrosión uniforme, pero se asemejan a las clásicas capas pasivantes, del Al por ejemplo, en que si se extreman las polarizaciones exhiben potenciales de ruptura como ellas (figura 51) y, a partir de tal momento, la corrosión se concentra en pequeñas áreas de la superficie.

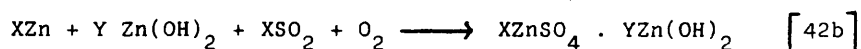
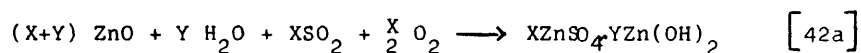
Del análisis químico y de las fases de los productos de corrosión que aparecen se deduce que el mecanismo de ataque puede representarse, en forma simplificada, por ecuaciones como la [14] y [15] .

Probablemente, en muchas circunstancias, no se formen sales directamente, sino a partir de óxidos o hidróxidos previos tal, por ejemplo, como describen las reacciones [16] y [17] para el Cu o las siguientes etapas para el Zn



seguidas de una transformación más lenta a una sal básica de la

misma fórmula general sugerida en la reacción [15]



La velocidad de corrosión un orden de magnitud menor, aproximadamente, que para el Fe y la existencia de pseudopotenciales de ruptura para el Cu y Zn inducen a pensar que la superficie reactiva no es la intercara metal/productos de corrosión, sino una intercara más externa, bien la que separa los óxidos y/o hidróxidos de la sal básica o la de ésta con la atmósfera. El esquema fundamental podría ser el representado en la figura 60, con las reacciones que ocurren en las intercaras 1 o 2 como etapas controlantes de la velocidad de corrosión.

Con respecto al Fe, es importante la capacidad de los productos de corrosión del Cu o del Zn de fijar en forma insoluble, inactivándolas, cantidades grandes de aniones estimuladores de la corrosión, mientras que en el Fe recorren muchos ciclos antes de pasar a formar parte de productos insolubles o ser lixiviados por la lluvia.

Debido a que el caracter protector de las capas de productos de corrosión dificulta, pasados los primeros momentos, en gran medida los procesos de oxidación anódica, queda descartada la posibilidad de un control catódico por difusión del oxígeno disuelto en las capas visibles de humedad, tal como ocurría con el Fe sometido a condiciones de exposición de muy elevada agresividad. Si la difusión del oxígeno a través de las capas superficiales de electrolito jugara un papel importante, cabría esperar para el Al, Cu y Zn el mismo límite superior de la velocidad de corrosión que

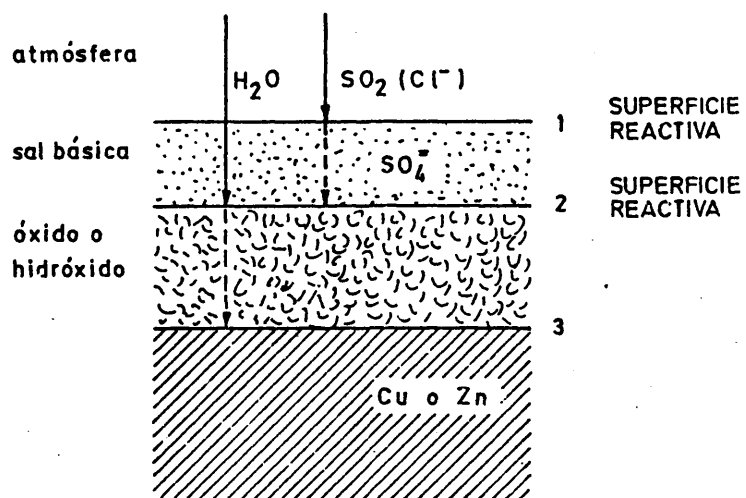


Fig. 60. - Representación esquemática del mecanismo de corr. atmosférica del Cu y Zn contaminados con SO_2 , con las reacciones que ocurren en las intercarras 1 o 2 como etapas controlantes de la cinética de corrosión

para el Fe, unos 700 $\mu\text{m}/\text{año}$ de acuerdo con la figura 29c o los cálculos del apartado 5.6.3., pues el espesor de las capas de electrolito en periodos de lluvia sería similar en todos los metales, así como el coeficiente de difusión del oxígeno y el gradiente de su concentración en ellas. Esto evidentemente no ocurre ni en condiciones de extrema agresividad, si se exceptúan los momentos iniciales de exposición de células de Cu o Zn recientemente lijadas (figura 14), en las que se obtienen velocidades de corrosión equiparables a las estimadas para el Fe, pero que se reducen rápidamente al ir formándose las capas superficiales protectoras.

5.7.2. Comportamiento del cinc

Cifrándose a la línea fundamental de ésta investigación, la búsqueda de un método de medida electroquímico de la velocidad de corrosión atmosférica, se ha de acudir, una vez más, al contraste entre los diagramas tridimensionales resultantes de ensayos gravimétricos (figura 30) y a los obtenidos por vía electroquímica bajo condiciones "intencionalmente" idénticas (figura 22). El parecido ahorra cualquier explicación suplementaria. Cualitativamente el parecido es innegable entre las figuras 30b y 22a por una parte y la 30c y 22b por otra y cuantitativamente la concordancia es sorprendente, sin alcanzar nunca el límite máximo de error señalado por Stern y Weisert para las predicciones basadas en la medida de R_p (80).

Por lo que a los ensayos en pequeños recintos de atmósfera controlada se refiere, basten las razones precedentes en favor de la aplicabilidad del método de resistencia de polarización, con las innovaciones introducidas, para el estudio de la corrosión atmosférica del Zn en tales condiciones. En cuanto a los ensayos

con células directamente expuestas a la atmósfera natural en la azotea del CENIM, las estimaciones electroquímicas concuerdan, con este metal, sorprendentemente bien con determinaciones gravimétricas precedentes, pero el análisis y demostración de tal concordancia se aplaza hasta más adelante, a fin de efectuar un tratamiento común para los cuatro metales ensayados.

Los cálculos de la corrosión realizados teniendo en cuenta las adiciones de cloruros o SO_2 y los productos de corrosión que deberían formarse, de acuerdo con los datos bibliográficos o los resultados de rayos X, no coinciden con las pérdidas determinadas en los ensayos gravimétricos. En el caso de los cloruros la corrosión medida es inferior a la teórica, como si los productos de corrosión fuesen capaces de mantener cierta cantidad de aquellos iones ligados por adsorción física o química, con fuerza suficiente para apartarlos del proceso corrosivo.

El Zn con el SO_2 debería dar lugar a ZnSO_4 , de acuerdo con una reacción global como la [14], suposición que confirman experimentalmente varios autores, entre ellos Schikorr (32)(105). Pues bien, unas veces se corroe más Zn que el previsible si se cumpliera la hipótesis de Schikorr, cosa que es de esperar siempre que se formen sales básicas (reacción [15]), formación confirmada por los análisis efectuados, pero en ocasiones ocurre lo contrario, se corroe menos Zn del preconizado por la reacción [14], lo que nos lleva nuevamente a considerar, como en el caso de los cloruros, muy probable la fijación e inutilización de cierta cantidad de SO_2 (o SO_4^{2-}) por adsorción física o por quimisorción.

Quizás con dicha adsorción esté relacionado el umbral de concentraciones de SO_2 que se debe superar, según numerosos autores (41)(106), para que empiece a influenciar la corrosión. Dicho

umbral lo sitúa Barton (106) alrededor de $50 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{día}$ para el Zn y, en honor a la verdad, en ésta experimentación se aprecia ya el efecto desfavorable de $20 \text{ mgSO}_2/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ a humedad del 100% y el efecto contrario de la misma adición con capas de humedad visibles (figuras 30b y 30c, respectivamente).

Los resultados muestran repetidamente que formulaciones teóricas demasiado generales gozan de pocas probabilidades de cumplirse en corrosión atmosférica, siendo su campo de aplicabilidad normalmente muy restringido. El mismo Schikorr establece limitaciones a su teoría, señalando que la estrecha relación entre la concentración de SO_2 y la corrosión del Zn no se mantiene a $\text{HR} < 60\%$ porque el metal sólo capta una mínima parte del SO_2 que le llega, ni a $\text{HR} > 90\%$ porque entonces se forman sales básicas y cada molécula de SO_2 corroe varios átomos de metal. Parece, sin embargo, que muchos investigadores conceden a sus propuestas un campo de validez mucho más amplio, empeñándose en ignorar las restricciones por él honestamente manifestadas.

Se añadirá aún una muestra más de la prudencia con que deben juzgarse los resultados experimentales. Muchos autores destacan el importantísimo papel jugado por la cantidad de electrólito superficial, estableciendo relaciones entre la corrosión obtenida con capas de humedad visibles y adsorbidas (apartado 5.3.3.), pues bien dicha relación puede cambiar mucho en función del grado de contaminación, como queda patente en la tabla X. En ausencia de contaminación la velocidad de corrosión es muy pequeña para capas de humedad adsorbida, resultando relaciones (V_{corr} con capas visibles) / (V_{corr} con capas adsorbidas) elevadas, del orden de 10 para el Zn, para atmósferas saturadas o mucho mayores a HR menores. En cambio con suficiente adición de estimuladores la capacidad higroscópica de los productos de corrosión y el sinergismo

humedad-contaminación hacen que dicha relación tienda hacia la unidad en atmósferas saturadas. Concretamente con el Zn se obtuvieron para contaminaciones de $100 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{día}$ de SO_2 , NaCl o combinadas las relaciones 1,4, 1,8 y 0,8, respectivamente (tabla X). El resultado puede ser completamente distinto al disminuir las HR.

Las relaciones aplicables a los ensayos naturales de larga duración dependerán mucho de las características climáticas de cada lugar, esencialmente de la HR y el grado de contaminación y resultan de integrar valores aún mucho más dispares de los acabados de señalar.

5.7.3. Comportamiento del cobre

La respuesta del Cu frente a la corrosión atmosférica se asemeja a la del Zn en lo cuantitativo, algo sorprendente si se tiene en cuenta el carácter seminoble del primero y fuertemente activo del Zn. Bastaría esto para demostrar la importancia capital desempeñada en los fenómenos de corrosión atmosférica por las capas de productos de corrosión.

La similitud de las estimaciones electroquímicas de las figuras 23a y 23b con las determinaciones gravimétricas en condiciones aparentemente idénticas, figuras 31b y 31c, es evidente y constituye el mejor aval de la aplicabilidad de la técnica electroquímica propuesta para la determinación de la cinética de corrosión atmosférica del Cu.

Como se demostrará más adelante, a partir de la velocidad media de corrosión estimada con las células directamente expuestas a atmósferas naturales y del tiempo de humectación anual, deducido de datos meteorológicos, se logran predicciones de corrosión al aplicar la fórmula general [19], que reproducen muy

aproximadamente las pérdidas reales determinadas en el mismo lugar en períodos anuales precedentes.

Es digno de mención que la agresividad de los cloruros para el Cu es mayor a HR del 80% que en ambientes saturados o incluso en presencia de capas visibles de electrólito, como prueban los diagramas tridimensionales de la figura 31, o los datos de la figura 36. Igualmente es interesante la reducción que del poder agresivo de los cloruros se logra, en atmósfera del 80% de HR, con adiciones de SO_2 . Nuevamente se repite con el Cu, aunque para otras condiciones ambientales, la inversión del efecto del SO_2 que de estimulador del ataque se convierte en inhibidor del mismo y, también nuevamente, se ofrecen pruebas originales cuantitativas de tal comportamiento.

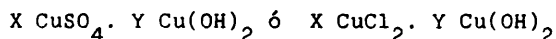
Como ocurría con el Zn las pérdidas de peso reales debidas a la corrosión son menores que las calculadas suponiendo que los estimuladores (SO_2 o NaCl) forman los productos de corrosión descritos en la bibliografía. Esto encaja con el concepto de umbral de concentración de estimuladores que debe superarse para que manifiesten su efecto, o con la idea expuesta en el apartado anterior de que los productos de corrosión son capaces de fijar por adsorción física o química, volviéndola inactiva, cierta cantidad de estimulador.

Para el SO_2 se sitúa el umbral de concentraciones en 62-68 $\text{mg SO}_2/\text{m}^2\cdot\text{día}$ (2)(41). Según los resultados propios este es el comportamiento a HR del 80%, donde se pasa incluso por un mínimo cuando, en ausencia de cloruros, se va aumentando la concentración de SO_2 , algo ya detectado en ciertos ambientes naturales por otros investigadores (107). Sin embargo, en atmósfera saturada o con capas visibles de electrólito el efecto agresivo del SO_2 se

evidencia ya a concentraciones tan bajas como $20 \text{ mg SO}_2/\text{m}^2\cdot\text{día}$ (figura 23a y 23b ó 31b y 31c).

Cuando se consideran combinaciones de contaminantes, en ambientes saturados con o sin capas visibles de electrólito, se revela más importante la presencia de contaminación que la cuantía de la misma, como se puede deducir sin más que observar la topografía plana de las figuras 31b y 31c.

Las cosas suceden como si al crecer la concentración de contaminante en las sales básicas formadas:



se redujese el coeficiente Y modificándose la composición, de forma que el incremento de corrosión provocado por una producción mayor de cloruro cúprico o sulfato cúprico se compensara con una disminución en la producción de moléculas de hidróxido.

Desde un enfoque físico en lugar de químico, es como si un estrato de la capa de productos de corrosión, de espesor semi-constante y características dependientes más de la naturaleza de los contaminantes que de la concentración de los mismos, controlase la velocidad de corrosión, algo que recuerda la capa barrera continua formada sobre las aleaciones de aluminio, situada directamente sobre el metal bajo películas más espesas y porosas formadas por oxidación anódica.

Por lo que a la relación entre la velocidad de corrosión con capas visibles de humedad y capas adsorbidas se refiere, la situación es semejante a la descrita para el Zn, dependiendo en gran parte el valor de dicha relación de la presencia de contaminantes.

Aunque la corrosión en estado estacionario sigue muchas veces con el Cu una ley lineal de crecimiento (tabla II), el proceso, cuando existen en la atmósfera estimuladores de corrosión, debe, según Barton y Beranek (25), transcurrir en dos etapas de acuerdo con las ecuaciones [16] y [17]. Actuando el estimulador primero como catalizador, acelerando la formación de Cu_2O , mientras que en una segunda etapa tiene lugar la inmovilización o desactivación del SO_2 (Cl^-) por formación de productos insolubles de corrosión (reacción [17]), reduciéndose la velocidad de corrosión con el tiempo, si no hay un aporte constante de contaminante.

La marcada aceleración de la corrosión estimada electroquímicamente tras la adición de los contaminantes, efecto recogido por ejemplo en la figura 50, prueba por vía electroquímica la verificación del mecanismo al que Barton y Beranek llegaron basándose en datos gravimétricos y prueba también que el camino clásico y la solución electroquímica alternativa propuesta conducen a las mismas conclusiones, a las mismas metas.

5.7.4. Comportamiento del aluminio

Especialmente para el Al, por su acusada tendencia a la pasivación, se dan con frecuencia notables discrepancias entre los ensayos cortos de laboratorio y las exposiciones largas a atmósferas naturales, pues las condiciones de aquellos no siempre son tan favorables como las de éstas para la formación de capas continuas protectoras. Además no existe ningún ensayo de laboratorio que reproduzca aproximadamente, con el Al o sus aleaciones, las condiciones de los ensayos en atmósferas naturales.

Por otra parte, debido a su tendencia a corroerse localmente en forma de picaduras, pierde sentido el concepto de

penetración media de la corrosión, que si se mantiene aquí es con el fin de dar un tratamiento uniforme a todos los metales estudia dos, pero con éste metal se prefiere muchas veces expresar la co- rrosión como pérdida de peso por unidad de superficie o en función de la profundidad de las picaduras.

Afortunadamente, en la mayoría de los ambientes natura- les, los voluminosos productos de corrosión que se forman, princi- palmente óxido de aluminio con moléculas de agua combinadas y ad- sorbidas, obturan las picaduras pronto y frenan considerablemente, de una forma progresiva, su desarrollo.

Este tipo de ataque es poco apropiado para estudiando por métodos electroquímicos cuantitativos, que informan de la pér- dida global de material sin indicar la fracción de superficie que resulta afectada. Se producen además oscilaciones frecuentes del potencial de las células, signo para muchos autores de la corro- sión por picaduras, oscilaciones que aumentan el grado de disper- sión de las medidas de Rp.

A pesar de todos los inconvenientes señalados, el orden de magnitud de las penetraciones estimadas electroquímicamente, recogidas en las figuras 24a y 24b, es parecido a las obtenidas por medidas de pérdida de peso en pequeños recintos cerrados de contaminación, HR y temperatura controladas, como revela el pareci- do de las figuras anteriores con las 32b y 32c, respectivamente. La concordancia no es sin embargo tan buena como con los otros me- tales, conduciendo los cálculos electroquímicos a valores erróneos por defecto, sobre todo a HR del 100% con capas de humedad forma- das por adsorción.

La fluctuación de los E_{corr} en el Al obligó a realizar las medidas de Rp con polarizaciones de ± 50 mV, en lugar de ± 10 mV como en los otros tres metales, con el fin de que la impor-

tancia relativa de tales fluctuaciones fuese menor.

Esta práctica de trabajar con polarizaciones de ± 50 mV se extendió a las células multilaminares expuestas directamente a la atmósfera, con las que se obtuvieron resultados que, sorprendentemente, encajan muy bien con los de ensayos de exposición natural de larga duración obtenidos previamente en el mismo lugar (43). Este punto se tratará con más detalle más adelante, pero nos permite adelantar que, si no con una fiabilidad comparable a la conseguida con el Fe, Cu o Zn, las estimaciones electroquímicas suministran orientaciones valiosas sobre el comportamiento del Al frente a la corrosión atmosférica.

Algunos aspectos típicos de la morfología de los productos de corrosión se recogen en las micrografías de la figura 45, tomadas con el microscopio electrónico de barrido. Generalmente el primer síntoma de corrosión suele ser la aparición de un granito o montículo salino bajo el cual, con el tiempo, se desarrolla una picadura, que se aprecia al retirar el montículo bajo observación con lupa binocular a 40 aumentos.

Cuando se adiciona la contaminación con la cantidad de agua necesaria para formar capas de electrólito de $100\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, si tal capa no es uniforme suelen aparecer picaduras, con marcada preferencia en los bordes de las gotas, en lugar de hacerlo en el centro, como cabría esperar de un mecanismo de aireación diferencial. La aireación diferencial se da indudablemente, pero en lugar de atacarse el centro de las gotas, menos aireado y con potencial más negativo, como ocurre en los aceros, se pican los bordes. Verosíblemente ésta inversión del efecto Evans se debe a que la mayor concentración de oxígeno hace que se alcance, en el borde de las gotas, un potencial suficientemente elevado para que

se sobrepase el potencial de ruptura de la capa de pasivación, E_r , característico de la concentración de cloruros presente. Como consecuencia, al romperse en los bordes la capa pasivante se producen allí las picaduras, al tiempo que un brusco descenso del E_{Corr} local hace que pase a constituirse una pila de corrosión en la que el centro de las gotas actúa como cátodo frente a la periferia.

Otro fenómeno de corrosión localizada que aparece frecuentemente en el Al contaminado con cloruros, en la exposición a una HR controlada del 80%, es la formación de ampollas, tal como se ilustra en la figura 33, donde se ofrecen ejemplos en diversos estados de desarrollo.

Tal morfología podría aparecer como consecuencia de las primeras etapas de la tan conocida corrosión exfoliante de las aleaciones de Al (108), siendo la formación de productos de corrosión voluminosos bajo la capa natural de óxido la causa del ampolamiento.

Sin embargo, bajo muchas ampollas apenas se encuentran productos de corrosión, por lo que aparece también como posibilidad verosímil el ampolamiento por desprendimiento de gas bajo la capa de óxido. Recentísimas observaciones de Bargerón y Givens (109) indican que la formación de ampollas es una etapa general en la iniciación de picaduras en el Al en soluciones acuosas de cloruros.

Sea cual sea el mecanismo del ampolamiento, el primer paso es el contacto del Al y el medio venciendo la barrera de óxido, momento en que el potencial tan electronegativo del Al, $-1,7 V_{\text{EH}}$, garantizaría la formación de hidrógeno. Tal contacto puede producirse por conducción iónica a través de microporos o defectos reticulares, desprendiéndose hidrógeno en la interfase

Al-óxido y desarrollándose picaduras cuando la presión interna revienta las ampollas (109).

La aparición del ampollamiento a potenciales coincidentes con los de ruptura, o formación de picaduras, para las concentraciones de cloruro ensayadas (109) muestra la existencia de una relación muy estrecha entre ampollas y picaduras, siendo probable que, según las circunstancias, pueda invertirse su orden de aparición.

En la presente investigación las ampollas aparecen con marcada preferencia a HR del 80% y solo bajo la acción combinada de cloruros y SO_2 (añadido como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). La hidrólisis del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ produce pH del orden de 2,5, que deben facilitar la rotura local de la película pasivante por efecto de los cloruros. En consecuencia, se estima que, en el caso presente, la picadura precede al ampollamiento, según el mecanismo esquematizado en la figura 61, que responde a las ideas clásicas de formación de ampollas a causa del hidrógeno difundido en las redes metálicas (110).

Que las ampollas aparezcan a HR del 80% y no en atmósferas saturadas, o en presencia de capas visibles de humedad, quizás se deba a que la mayor proporción $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ conduzca a unos menores potenciales de ruptura de la capa pasivante, más fáciles de alcanzar.

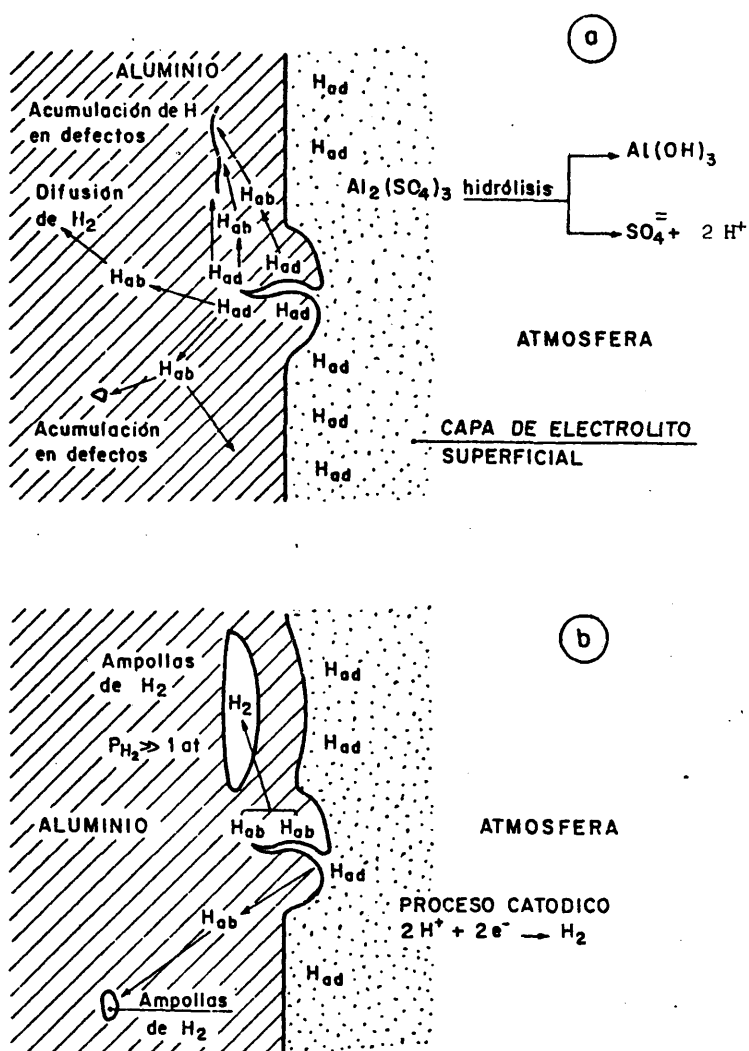


FIG. 61.- Representación idealizada de la generación de ampollas en el Al.

- a)- Iniciación a partir de una picadura
- b)- Formación de moléculas de H_2 en los defectos y desarrollo de las ampollas.

5.8. CONTRASTE ENTRE EL PROCEDIMIENTO HABITUAL DE ESTUDIO DE LA CORROSION ATMOSFERICA Y EL PROPUESTO

5.8.1. Medida de la corrosión y estimación de la misma

Siempre se está más dispuesto a admitir los resultados de una medida que los de una estimación, en este sentido los ensayos naturales de corrosión atmosférica, a pesar de su desesperante lentitud, gozan de una ventaja psicológica frente a las estimaciones electroquímicas o de cualquier otro método que deduzca la corrosión a través de alguna de sus manifestaciones.

A ésta especie de subconsciente resistencia psicológica hay que añadir la desconfianza que en ambientes exclusivamente técnicos despiertan los ensayos de laboratorio.

Si se une a estas razones lo inverosímil que parece la posibilidad de realizar medidas electroquímicas sin electrólito visible, se llega fácilmente a la conclusión de que es imprescindible, para otorgar carta de naturaleza al método electroquímico propuesto, la realización paralela, como en esta investigación se ha hecho, de ensayos gravimétricos para contrastar las estimaciones con la realidad, la corrosión calculada con la medida.

La respuesta del procedimiento en el laboratorio, en condiciones en las que se puede imponer una gradación continua de cada factor de corrosión es, como ya se ha visto, satisfactoria. Peseando de reiterativos, se recordará que la nueva herramienta puesta a punto vale lo mismo para estimar corrosiones grandes, caso del Fe, como atestigua el parecido de la figura 21, deducida de estimaciones electroquímicas, con la 29, resultante de determinaciones gravimétricas, que para estudiar la corrosión de materiales que, como el Zn y el Cu (figuras 22 y 30 y 23 y 31, respectivamente), se corroen unas 10-100 veces menos, según las condiciones, e in-

cluso, descendiendo un escalón más, para situaciones en que se requiere una sensibilidad extremada, caso del Al (figuras 24 y 32), metal que se ataca aún unas 10 veces menos que el Zn o el Cu.

5.8.2. Fiabilidad de las estimaciones electroquímicas en atmósferas naturales

Probada la utilidad de la técnica electroquímica desarrollada para estimar el ataque de los metales en atmósferas controladas, queda por demostrar la aplicabilidad del procedimiento a la evaluación de la corrosión en atmósferas reales, sería su mejor aval. Con esta finalidad se llevaron a cabo las medidas electroquímicas con células expuestas en la azotea del CENIM.

Con los datos de un año de exposición se ha construido el histograma de la figura 16 para el Fe y otros similares para Al, Cu y Zn, de los que se obtienen las i_{corr} medias y las dispersiones típicas reunidas en la tabla V.

Las dispersiones son atribuibles a las variaciones de los factores climatológicos, esencialmente la contaminación, más que el método de medida. Los valores tan elevados, que se apartan del núcleo del histograma y desplazan la i_{corr} media para el Fe a $11,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, se obtuvieron en días de contaminación anormalmente alta o cuando llovía o se producía rocío tras prolongados períodos de sequía en los que, verosimilmente, se acumuló contaminación en la capa de herrumbre, que pasó a ser activa en el momento de la medida. A pesar de su singularidad, tales valores son reales y deben tomarse en cuenta en las predicciones de corrosión basadas en las estimaciones electroquímicas.

En los metales no férricos aquí estudiados, en concordancia con los resultados obtenidos en atmósferas controladas, las variaciones de la contaminación ambiental no producen variaciones tan drásticas de las i_{corr} .

Pues bien, partiendo de la ecuación básica [19] , con las i_{corr} medias deducidas de los histogramas correspondientes a cada metal, para un tiempo común de humectación de 2600 h/año, es timado a partir de datos meteorológicos para el mismo lugar de en sayo (4), se llega a calcular los datos de la columna 4ª de la tabla V.

En los histogramas se han utilizado exclusivamente las i_{corr} correspondientes a momentos con capa de electrólito visible, pero tales valores son extensibles a tiempos mayores, concretamen te a periodos de tiempo en que se supera una determinada HR_{crit} , en virtud del sinergismo comprobado aquí entre contaminación y humedad (compárese entre si los diagramas de las figuras 21 y 29 para el Fe o de las 22-24, 30-32, para Zn, Cu y Al) en atmósferas controladas, así como del existente en las atmósferas naturales (111). Feliu estima como tiempo de humectación aquel en que se su pera un determinado nivel de HR, el 85% (4), corriendo ciertamente un riesgo en la apreciación, riesgo asumido en los cálculos de la tabla V, en cuya 5ª columna se incluyen, a efectos comparativos, los valores de corrosión determinados gravimétricamente sobre pro betas sometidas durante un año a la acción agresiva de la atmósfe ra de idéntico emplazamiento. En la figura 62 se realiza en forma gráfica el contraste de la tabla V entre estimaciones electro- químicas y medidas gravimétricas. La concordancia obtenida es tal que supera las previsiones y esperanzas que impulsaron la búsque- da del camino alternativo a los ensayos naturales y, al mismo tiempo, testimonio de lo acertado de los supuestos de Feliu en su lucha por lograr predicciones fiables de la corrosión atmosférica (4).

Ahora bien, la alternativa aquí ofrecida no es única, existe otro procedimiento cuantitativo no gravimétrico de evalua ción de la corrosión atmosférica, puesto a punto por investigado

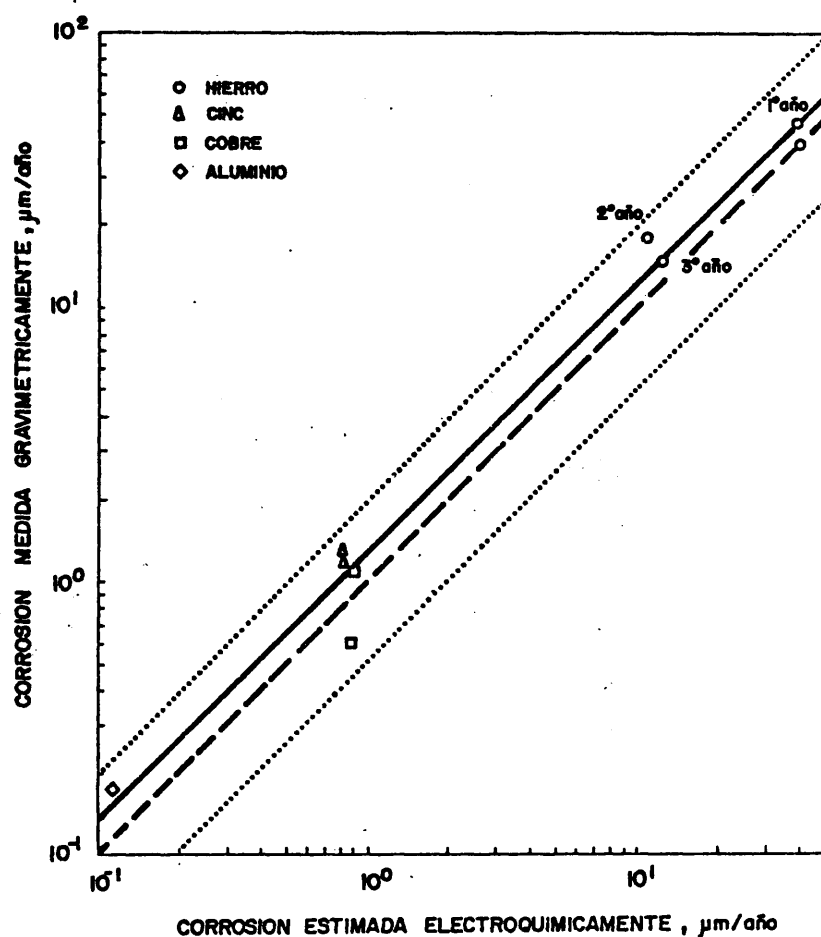


FIG. 62.- Relación entre la penetración anual de la corrosión estimada por vía electroquímica y la determinada gravimetricamente por ensayos de exposición natural de larga duración. La línea de trazos se refiere al caso ideal de una perfecta concordancia y las de puntos de límites máximos de error atribuibles teóricamente al método.

res rusos (67-70). Este método se basa, según se indicó ya en el apartado 1.6.1., en los cambios ocasionados por la corrosión en la resistencia eléctrica de capas metálicas de unas pocas micras de espesor.

Comparada con esta alternativa, la aquí propuesta ofrece la indudable ventaja de su auténtica instantaneidad, capaz de reproducir las variaciones de la velocidad de corrosión en el término de minutos, o aún segundos, como atestiguan, entre otras, las figuras 12 y 48. Esta característica de instantaneidad sólo puede atribuirse al método ruso en mucho menor medida, ya que los cambios en la resistencia eléctrica exigen un mínimo avance de la corrosión en profundidad para manifestarse y requieren, en materiales de elevada resistencia a la corrosión atmosférica, unos plazos de tiempo cifrados en días, o en horas cuando menos.

No sería honesto silenciar que el empleo de células multilaminares o MCA, en el que se basa toda la metodología desarrollada aquí, merece escasa confianza a algunos investigadores, quienes opinan que: «en manos de un experto los MCA pueden suministrar indicaciones sobre el clima local (no habían pasado del estadio cualitativo) pero en manos profanas pueden suministrar "cualquier" valor, unido a las inseguridades y peligros de su interpretación» (61).

Esta es la opinión más desfavorable encontrada en la bibliografía y puede llegarse a ella fácilmente si se considera que, en ausencia de capas visibles de electrólito, en función del grado de secado los MCA proporcionan i_{corr} que difieren en 2-3 órdenes de magnitud (figuras 12 y 48).

Sin embargo, en presencia de capas visibles de humedad, los momentos más decisivos para la corrosión atmosférica,

la dispersión en las estimaciones de i_{corr} es realmente tolerable (tabla IV) y el parecido de las previsiones con la realidad puesto de manifiesto en la figura 62 nos autoriza a oponer nuestro optimismo al pesimismo de otros y a proclamar nuestra confianza en el futuro prometedor de las técnicas electroquímicas preconizadas en el estudio de la corrosión atmosférica.

Quizás pueda argüirse que es demasiado simplista acogerse a la ecuación general [19] para realizar previsiones a largo plazo, pero si ζ_i es asequible, técnica y experimentalmente (4), y la V_{corr} media se mide en cada lugar ¿qué necesidad hay de buscar complejidades cuando directa y simplemente se reproduce la realidad?

Cierto que habría que estimar los parámetros ζ_i y V_i de cada zona geográfica, pero la caracterización de la agresividad local con estaciones de ensayos naturales, para llegar a determinar los mapas de corrosividad de cada región, exige lo mismo a través de investigaciones mucho más largas y costosas.

Sin más razones justificativas se puede concluir que SE HA ENCONTRADO EL CAMINO ALTERNATIVO BUSCADO A LOS ENSAYOS NATURALES, QUE ES VIABLE Y, PUESTO QUE CONDUCE A LA MISMA META (FIGURA 62), FIABLE.

5.9. LIMITACIONES DEL PROCEDIMIENTO Y DIFICULTADES EXPERIMENTALES

Destacadas las ventajas del método, parece justo recordar sus limitaciones, que son las propias de la técnica de polarización lineal, resumidas en muchos trabajos (13)..., esencialmente su carácter de método aproximado. Pero, en muchas aplicaciones técnicas e, incluso, cuando se precisan unos datos en qué basar una decisión, ¿qué importancia tiene errar en un factor de dos cuando la naturaleza del metal o la contaminación, consideradas sólo o conjuntamente, pueden multiplicar los daños de la corrosión atmosférica por factores de 10^2 o aún mayores, según ha quedado patente a lo largo de esta Memoria?

En cuanto a las principales dificultades encontradas deben reseñarse:

- a) La dificultad con que se forman capas superficiales de electrolito sobre metales recién lijados o pulidos, lo que retrasa la obtención de datos reproducibles. Las dificultades máximas se presentan con células de Fe y facilita mucho la toma de datos permitir que se formen, en las primeras horas de exposición, capas acuosas visibles por condensación. La presencia de capas de productos de corrosión proporciona luego medidas válidas de R_p aún con capas de humedad adsorbida, invisibles por tanto.
- b) En el laboratorio, bajo capas acuosas visibles, cuando el Fe_3O_4 formado cortocircuita láminas contiguas, se estiman i_{corr} desproporcionadamente altas, debido a la conductividad electrónica de la magnetita, inutilizándose la célula, que debe lijarse y pulirse de nuevo.
- c) Con las células directamente expuestas a una atmósfera real no se presentan ni la dificultad a) ni la b). La célula comienza a suministrar medidas fiables desde el primer momento

en que el rocío o las precipitaciones atmosféricas la humedecen. Por otra parte, el Fe_3O_4 formado durante la lluvia se oxida a FeOOH al cesar ésta (98), sustancia que, según nuestra experiencia, no causa problemas de cortocircuitos entre ánodos y cátodos vecinos.

- d) La tendencia a penetrar humedad en los resquicios, inversamente proporcional al diámetro de los mismos, hace que, en ocasiones, a pesar de todos los esfuerzos, penetre la humedad por donde parece imposible e invalide las células electroquímicas cortocircuitándolas internamente. Un aislante menos rígido que el utilizado quizás solucionaría el problema.
- e) A fin de evitar los agrietamientos que se producen en la cronolita por exceso de endurecedor, o ante contrastes térmicos, sería necesario ensayar otras resinas autoendurecibles para embutir las células.
- f) Se cree que una reducción de la superficie de las células disminuiría en forma proporcional las dificultades d) y e) acabadas de mencionar, al tiempo que facilitaría el pulido o lijado de la superficie activa.

Es evidente, de cuanto antecede, que se impone perfeccionar el "estado del arte", sobre todo por lo que a las células o sensores electroquímicos se refiere, pero creemos, perdónese la inmodestia, que lo conseguido es importante y, habiendo aprendido en nuestros errores, queremos evitar que otros investigadores caigan en ellos, señalando donde se puede tropezar.

5. 10. ALGUNAS SUGERENCIAS PARA FUTURAS INVESTIGACIONES

Generalmente el interés de una investigación reside más en las líneas o incógnitas que plantea que en las que cierra, en las promesas que en los frutos, en la problemática que sugiere que en los problemas que resuelve. En este sentido es satisfactorio esbozar tantas posibilidades que ha sido imposible profundizar en ellas, sin pretensiones de agotarlas se consideran, a modo de ejemplo, interesantes las siguientes:

- Extender el método a materiales de elevada pureza, en un esfuerzo por construir una sólida base científica sobre la que edificar los mecanismos de la corrosión atmosférica.
- Aplicarlo a materiales metálicos de interés industrial distintos de los estudiados, a fin de predecir su comportamiento a largo plazo y determinar en qué situaciones se requiere un sistema de protección de las estructuras construidas con ellos y en cuales es innecesario y sólo representa un coste suplementario injustificable.
- La incorporación de los recientes avances en la compensación automática de la caída óhmica entre los electrodos de trabajo y referencia (112) al procedimiento, para hacer factible el registro continuo de la R_p (V_{corr}).
- La caracterización de las agresividades locales a fin de impulsar el trazado de mapas de corrosividad, tarea en curso de realización en muchos países industrializados.
- Procurar el registro simultáneo de la R_p y la variación de los factores climatológicos (HR, temperatura, lluvia, contaminación, etc.), con objeto de descubrir el efecto de cada uno de ellos sobre la cinética de corrosión atmosférica.

- Aplicar el procedimiento a la optimación del desarrollo de capas de productos de corrosión protectoras, para comprobar si sus características se mantienen luego en otras condiciones que, de imperar en los momentos iniciales de exposición, provocan ataques inadmisibles.
- Perfeccionar el diseño de las células de forma que se pueda aplicar la técnica de tres electrodos, con el fin de obtener curvas completas de polarización con mayores garantías que hasta ahora y llegar, en cada caso, al conocimiento de las pendientes de Tafel de las semirreacciones anódica y catódica del proceso global de corrosión. Esto permitiría un uso más correcto de la fórmula de Stern y disminuiría el margen de error del método.

6. CONCLUSIONES

6.1. CONCLUSIONES DE LAS ESTIMACIONES ELECTROQUIMICAS

- 1ª.- En la investigación presente se demuestra que con células electroquímicas multilaminares, como las empleadas por otros investigadores en la determinación de los tiempos de humectación, también se puede medir la velocidad instantánea de corrosión de una manera rápida, cuantitativa y fiable.

El método es muy apropiado para analizar el efecto de cada factor de corrosión por separado, puesto que las medidas son muy rápidas y pueden realizarse en el momento preciso en que un determinado factor climatológico está cambiando.

- 2ª.- La adaptación del método de resistencia de polarización a la estimación de la cinética de corrosión atmosférica ha sido posible gracias a la iniciativa que permite la supresión del electrodo de referencia, haciendo actuar como tal, y como contraelectrodo simultáneamente, otro conjunto de láminas idéntico al que desempeña el papel de electrodo de trabajo.

La sensibilidad elevada del procedimiento propuesto hace posible la estimación de las velocidades instantáneas de corrosión no sólo en el caso del Fe, sino incluso con metales que como el Cu o el Zn muestran desgastes por corrosión del orden de 1 $\mu\text{m/año}$ tan sólo.

- 3ª.- Se puede llegar así al conocimiento del término V_i (velocidad de corrosión en un momento dado) del segundo miembro de la ecuación general

$$C = \sum_{i=1}^{i=n} \gamma_i \cdot V_i$$

y realizar estimaciones y previsiones de comportamiento en condiciones naturales de exposición atmosférica.

Considerando los tiempos anuales de humectación, las velocidades de corrosión estimadas electroquímicamente conducen a unas pérdidas anuales en muy aceptable concordancia con los resultados gravimétricos obtenidos, en ensayos de larga duración, con probetas expuestas con anterioridad en la misma estación de ensayos.

4ª.- El procedimiento no resulta, sin embargo, apropiado con materiales como el Al que sufren corrosión localizada. En estos casos las indicaciones no pasan de una validez semicuantitativa y la especial morfología del ataque se revela por fluctuaciones del E_{corr} .

5ª.- Datos de varios años relativos al Fe (metal con el que se iniciaron los ensayos) desembocan, para la estación situada en la azotea del CENIM, en una relación de tipo exponencial,

$$C = A \cdot t^n \quad \text{con} \quad n = 0,46$$

que reproduce con sorprendente fidelidad las previsiones de los ensayos de exposición natural en la misma estación de ensayo.

6ª.- Los resultados electroquímicos evidencian, confirmando nuevamente los hallazgos previos puestos de relieve gravimétricamente por otros investigadores y por nosotros mismos, que una HR elevada, incluso del 100%, no es suficiente para provocar velocidades peligrosas de corrosión, para lo que se requiere la presencia de capas visibles de humedad, de la procedencia que sean, o el aporte de cantidades apreciables

de estimuladores de la corrosión como el SO_2 y/o los cloruros.

No obstante, en atmósferas saturadas se llega a estimar velocidades de corrosión fiables, incluso en ausencia de capas visibles de electrólito, como las que se forman sobre la superficie metálica por fenómenos de adsorción.

7ª.- Al descender las HR se llega pronto a una ruptura de la continuidad de las capas superficiales de humedad adsorbida en los aislantes que separan láminas metálicas contiguas y a una incapacidad del método para suministrar medidas reproducibles. Esta limitación no tiene excesiva importancia, pues para HR superiores a las de equilibrio sobre soluciones saturadas de los productos de corrosión, el comportamiento es parecido al correspondiente a atmósferas saturadas, porque los productos de corrosión captan humedad de la atmósfera y, a humedades inferiores, la cinética de corrosión se hace despreciable.

8ª.- El carácter protector de las capas superficiales en los metales no férreos, unido al hallazgo de potenciales de ruptura, fenómeno típico de los metales que se atacan en estado pasivo, induce a pensar que la etapa controlante del fenómeno de corrosión atmosférica no tiene lugar en ellos directamente en la intercara metal/productos de corrosión, como sucede en el Fe, sino en una intercara más externa entre dos sustratos de productos de corrosión o en la interfase atmósfera/productos de corrosión.

9ª.- El método se ha mostrado eficaz también para seguir el proceso de corrosión en recintos de atmósfera controlada, donde se modifica a voluntad el factor de corrosión que se desee estudiar.

Se ha comprobado así los desfavorables efectos de los contaminantes, Cl^- y SO_2 , aunque en situaciones especiales tales efectos se contrarrestan (caso del SO_2 que excepcionalmente inhibe el ataque de los cloruros en lugar de potenciarlo); la insuficiencia de las HR elevadas, por sí solas, para desencadenar ataques considerables y el papel secundario de la temperatura, en comparación con los contaminantes, en los fenómenos de corrosión atmosférica.

- 10.- Células electroquímicas de diseño especial han permitido la aplicación de polarizaciones elevadas, haciendo así posible por primera vez el trazado de curvas completas de polarización representativas del fenómeno de corrosión atmosférica, curvas que revelan un control anódico progresivo de la cinética de ataque al ir reduciéndose los espesores de las capas superficiales de electrólito.

6.2. CONCLUSIONES DE LAS DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS

Estos ensayos se planificaron con la principal finalidad de contrastar la exactitud de los electroquímicos, si bien eligiendo condiciones poco estudiadas aún o no estudiadas precedentemente, por lo que se llega también a resultados originales que permiten establecer las conclusiones siguientes:

- 11.- Los resultados gravimétricos nunca contradicen a los electroquímicos, evidenciando siempre una aceptable concordancia, dentro de las lógicas dispersiones, que encajan en el factor máximo de error de dos, ya señalado por Stern y Weissert en 1958 para estos últimos.

Tanto por vía electroquímica como gravimétrica se comprueba que la corrosibilidad del Fe es al menos un orden de magnitud superior a las del Cu y Zn, siendo las diferencias aún

más acusadas con el Al, si bien en éste, al ser la corrosión localizada, no puede evaluarse la peligrosidad de la misma, como en los otros metales, por la cuantía del ataque.

- 12ª.- La aditividad de efectos agresivos de los contaminantes es evidente en el Fe y Zn para humedades elevadas en ausencia de capas visibles de electrólito, reproduciendo comportamientos descritos por Feliu y Morcillo para el caso de ensayos naturales de larga duración.

En presencia de capas visibles de electrólito y en recintos cerrados suceden las cosas de forma muy diferente. Para el Fe se llega, ya para moderadas adiciones de contaminante, a una velocidad límite (unas 700 micras/año), que coincide aproximadamente con la estimada para la difusión del oxígeno a través de capas de líquido del mismo espesor, lo que revela un control catódico del proceso global de corrosión. Para el Zn la concurrencia de SO_2 con capas visibles de humedad favorece el carácter protector de las capas de productos de corrosión formadas, traduciéndose las adiciones crecientes de SO_2 , en contra de lo esperado, en corrosiones decrecientes.

- 13ª.- En el caso del Cu, no se detecta aditividad clara de agresividades de los contaminantes en ninguna circunstancia. Parece esencial la presencia de Cl^- o SO_2 para que el ataque se produzca en cantidades significativas, pero, asegurada dicha presencia, la concentración y concurrencia de ambos contaminantes se revela de importancia secundaria. Estos resultados se encuadran bien en los de algunos investigadores y se apartan de lo manifestado por otros, quizás

como consecuencia de fallos cometidos al tratar de reproducir en el laboratorio la actuación de ambientes naturales.

14^a.- Algo semejante a lo dicho para el Cu podría repetirse para Al, el efecto de la combinación de contaminantes, que se ha mostrado sinérgico en ambientes naturales, no llega a ser aditivo en los ensayos realizados, probablemente a causa de no haber trabajado con niveles de contaminación suficientemente altos. En todo caso la fuerte dispersión introducida por la localización del ataque en forma de picaduras y la distribución de éstas al azar, enmascara las posibles relaciones causa-efecto entre concentración de contaminantes y corrosión.

15^a.- La higroscopicidad de los productos de corrosión formados en ambientes clorurados es superior a la que evidencian los formados en ambientes contaminados con SO_2 , captando mayor cantidad de agua de la atmósfera y conservando durante periodos más largos de tiempo agresividades elevadas cuando se interrumpe el aporte de los contaminantes. No obstante, incluso cuando existe una probada acción catalítica de los estimuladores de corrosión, como es el caso del Fe, su efecto perjudicial se va atenuando con el tiempo, como resultado de la interrupción del ciclo de catálisis por integración del estimulador en algún producto de reacción insoluble.

6.3. CONCLUSION GENERAL

16^a.- Como compendio de las conclusiones anteriores podemos afirmar que se ha logrado el objetivo primordial perse-

guido: DESCUBRIR UN CAMINO ALTERNATIVO A LOS ENSAYOS GRAVIMETRICOS CLASICOS, que suministre datos de fiabilidad comparable sobre los fenómenos de corrosión atmosférica, sin que adolezca de su tremenda lentitud. La rapidez del método lo hace ideal para predecir el comportamiento de un material conocido ante una situación ambiental nueva, o de un material nuevo ante una atmósfera dada.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1).- N.D. Tomashov: "Theory of Corrosion and Protection of Metals"; Ed. Collier-Mc. Millan Ltd, Londres (1966), pag. 367-398.
- (2).- K. Barton: "Protection Against Atmospheric Corrosion"; Ed. John Wiley and Sons, Londres-Nueva York (1976).
- (3).- "Informe Hoar"; Report of the Committee on Corrosion and Protection. Dept. of Trade and Industry. HMSO, Londres 1971.
- (4).- S. Feliu: II Cong. Nac. de Corr. y Prot.; Zaragoza, Mayo 1976. Corr. y Prot.; 8(1)(1977), 9.
- (5).- S. Feliu: "Corrosión y tratamiento de aguas en instalaciones de fontanería, calefacción y aire acondicionado"; Ed. INDEX, Madrid-Barcelona (1980), pag. 13.
- (6).- F.H. Haynie: Materials Performance, Abril (1974), 33.
- (7).- W. Wiederholt: "Atmosphärische Korrosion der Metalle"; Ed. Verlag Chemie GMBH. Weinheim Bergstr (1965), pag. 106-117.
- (8).- K. Barton y D. Cermakova: "Atmosphärische Korrosion der Metalle"; Ed. Verlag Chemie GMBH. Weinheim Bergstr. (1965) pag. 53-57.
- (9).- N.F. Mott y N. Cabrera: Reports Prog. Phys.; 12(1948-1949), 163.
- (10).- W.H.J. Vernon: Trans. Farady Soc.; 23(1927), 162; 27(1931), 264; 29(1933), 35.
- (11).- U.R. Evans: J. Inst. Metals; 30(1923), 239.
- (12).- U.R. Evans y T.P. Hoar: Proc. Roy. Soc.; A 137(1932), 343.
- (13).- J.A. González y J. Fullea: Corr. Prot.; 5(5)(1974), 273.

- (14).- J.A. González: V. Conv. Nac. Ind. Quím.; Barcelona (1975), Libro 5, Ponencia 6b.
- (15).- J.A. González y J. Fullea: Corr. y Prot.; 5(6)(1974), 345.
- (16).- V.V. Skortschelletti e I.S. Tukatschinskij: Zh. prikl. Chim.: 26(1953), 30; 28(1955), 651.
- (17).- W. Feitknecht: Chimia; 6(1953), 3.
- (18).- A. Buckowiechi: Schweiz. Archiv Angew. Wiss. Tech.; 23(1957), 97.
- (19).- J. Hudson y F. Stanners: J. Appl. Chem.; 3(1953), 673.
- (20).- K. Barton y E. Beranek: Werk. u. Korrr.; 11(1960), 348.
- (21).- C.P. Larrabee y S.K. Coburn: 1st. Cong. on Met. Corr. Londres (1961), 252.
- (22).- H.R. Copson: ASTM. Spec. Techn. Publ. nº 175. Eigenverlag (1956), 3-19.
- (23).- A.W. Tracy: ASTM. Spec. Techn. Publ. nº 175. Eigenverlag (1956), 67-76.
- (24).- J.C. Hudson: "Atmosphärische Korrosion der Metalle"; Ed. Verlag Chemie GMBH. Weinheim Bergstr. (1965), pag. 71-79.
- (25).- K. Barton y E. Beranek: Werk. u. Korrr.; 10(1959), 377.
- (26).- H. Kaesche: "Atmosphärische Korrosion der Metalle"; Ed. Verlag Chemie GMBH. Weinheim Bergstr. (1965), pag. 11-23.
- (27).- G. Schikorr: Werk. u. Korrr.; 14(1963), 69.
- (28).- A.N. Mckelvie: JOCCA; 60(1977), 227.
- (29).- K. Barton, T.D. Cuc y S. Bartonova: Werk. u. Korrr.; 28(1977), 17.

- (30).- B. Sanyal, G.K. Singlania y D.V. Bhadwar: "Proceeding Third International Congress on Metallic Corrosion", Moscú 4 (1969), 454.
- (31).- H.J. Meyer: "Atmosphärische Korrosion der Metalle"; Ed. Verlag Chemie GMBH. Weinheim Bergstr. (1965), pag. 44-52.
- (32).- G. Schikorr: "Atmosphärische Korrosion der Metalle"; Ed. Verlag Chemie GMBH. Weinheim Bergstr. (1965), pag. 27-34.
- (33).- F.R. Morral: Trans. Electrochm. Soc.; 77(1940), 279.
- (34).- E.A. Anderson y M.L. Fuller: Metals and Alloys; 10(1939), 282.
- (35).- S. Feliu y M. Morcillo: Rev. Met. CENIM.; 11(4)(1975),159.
- (36).- N.D. Tomashov y A.A. Lokotilov: "An Electrochemical Study of the Atmospheric Corrosion of Metals"; Moscú (1959).
- (37).- P.J. Sereda: ASTM. Bulletin nº 228, Feb. (1958), 53. y nº 246, Mayo (1960), 47.
- (38).- V. Kucera y E. Mattsson: "Corrosion in Natural Environments", ASTM-STP 558 (1974), 229.
- (39).- F.H. Haynie y J.B. Upham: "Corrosion in Natural Environments" ASTM-STP 558(1974),33.
- (40).- F.H. Haynie y J.B. Upham: Mat-Prot. and Perf.; 9(8)(1970),35
- (41).- S. Feliu y M. Morcillo: "La Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera"; Pendiente de publicación.
- (42).- E. Otero, R. Lizarbe y S. Feliu: Brit. Corr. J.; 13(2) (1978),82.
- (43).- S. Feliu y M. Morcillo: Rev. Met. CENIM.; 14(4)(1978),198.

- (44).- Normas ASTM B 117-73 y DIN 50018.
- (45).- I.L. Rozenfeld: 1st. Int. Cong. on Met. Corr. Londres (1961), 243.
- (46).- J.C. Wilson: Proc. of the Phys. Soc. of London.; 39(1926), 15.
- (47).- J.C. Hudson: Proc. of the Phys. Soc. of London.; 40(1927), 107.
- (48).- C. Fiaud y F. Tirbonod: Met. Corr. Ind.; 51(1976), 388.
- (49).- S.G. Fishman y C.R. Crowe: Corr. Sci.; 17(1977), 27.
- (50).- B. Mazza, P. Pedferri, G. Re y D. Sinigaglia: Corr. Sci.; 17(1977), 541.
- (51).- G. Maurin, P.B.P. Phipps y N.W. Rice: Pittsburgh, Pennsylvania Meeting.; (1978), Trabajo 118.
- (52).- F. Mansfeld: Pittsburgh, Pennsylvania Meeting.; (1978), Trabajo 121.
- (53).- J.A. González: Werk. u. Korr.; 29(1978), 456.
- (54).- H. Guttman: "Metal Corrosion in the Atmosphere"; ASTM-STP 435(1968), 223.
- (55).- P.J. Sereda: "Corrosion in Natural Environments"; ASTM-STP 558(1974), 7.
- (56).- F. Mansfeld y J.V. Kenkel: Corr. Sci.; 16(1976), 111.
- (57).- F. Mansfeld y J.V. Kenkel: Corrosion; 33(1977), 13.
- (58).- F. Mansfeld: Pittsburgh, Pennsylvania Meeting (1978), Trabajo 119.
- (59).- F. Mansfeld: Werk. u. Korr.; 30(1979), 38.

- (60).- S.E. Haagerud: Pittsburgh, Pennsylvania Meeting (1978), Trabajo 120.
- (61).- W. Friehe y W. Schwenk: Stahl. u. Eisen; 97(1977), 685.
- (62).- H. Guttman y P.J. Sereda: "Metal Corrosion in the Atmosphere"; ASTM-STP 435(1968), 326.
- (63).- V. Kucera y E. Mattsson: Proc. 7th Scand. Cong. Met. Corr.; Trondheim, (1975), pag. 202.
- (64).- V. Kucera y M. Collin: 6th Europ. Cong. Met. Corr. Londres Sept. (1977). Extended Abstracts. pag. 189.
- (65).- S.E. Haagenrud, V. Kucera y J. Gullman: Simposio Internacional sobre Corrosión Atmosférica, 5-10 Oct. 1980. Hollywood, Florida EE.UU.
- (66).- S.E. Haagenrud: Werk. u. Korr.; 31(1980), 543.
- (67).- Yu. N. Mikhailosvskii, L.A. Shuvalkhina, H.B. Klark y V.V. Agafonov: Zashchita Metallov; 7(2)(1971), 154.
- (68).- B.B. Zaikin y A.L. Golubev: Zashchita Metallov; 8(5)(1972), 532.
- (69).- Yu. N. Mikhailovskii y otros: Zashchita Metallov; 7(5) (1971), 534.
- (70).- Yu. N. Mikhailovskii y otros: Zashchita Metallov; 9(3) (1973), 264.
- (71).- I.L. Rozenfeld: "Atmospheric Corrosion of Metals"; Ed. E.G. Greco NACE, Houston (1972).
- (72).- K. Muller: "Atmosphärische Korrosion der Metalle". Ed. Verlag Chemie G.M.B.H. Weinheim Bergstr. (1975), pag. 64-68.

- (73).- M. Stern y A.L. Geary: J. Electrochem. Soc.; 104(1957), 56.
- (74).- G.A. Marsh: Proc. II Cong. Int. Corr. Met.; Nueva York, Marzo (1963), pag. 936.
- (75).- K. Risch: Werk. u. Korr.; 25(1974), 727.
- (76).- D.G. Deegan y B.E. Wilde: Corrosion; 29(1973), 310.
- (77).- T.W. Kelsall: "KUE. Un nuevo procedimiento de chorreado"; Madrid, Oct. (1979). (Conferencia en la ANQUE).
- (78).- Norma ASTM-E 104-51.
- (79).- D. Knotkova-Cermakova y J. Vlckova: Proceedings del 4th. Int. Cong. on Met. Corr., Amsterdam, Sept. (1969), pag 429
- (80).- M. Stern y E.D. Weisert: Proc. Am. Soc. Test. Mat; 59(1958), 1280.
- (81).- G.V. Walter: Corr. Sci.; 17(1977), 983.
- (82).- F. Mansfeld: "Advances in Corrosion Science and Technology" Vol. 6. Ed. M.G. Fontana y R.W. Staehle. New York; Plenum Press. (1976), pag. 163.
- (83).- Sugerencias del Prof. Dr. F.A. Calvo.
- (84).- K. Barton, S. Bartonova y E. Beranek: Werk. u. Korr.; 25(1974), 659.
- (85).- K. Barton, J. Honzak y Z. Bartonova: Proceedings del 4th. Int. Cong. on Met. Corr., Amsterdam, Sept. (1969), pag 425.
- (86).- D. Knotkova-Cermakova y J. Vlckova: Werk. u. Korr.; 21(1970), 16.
- (87).- R. Bruno: La Metallurgia Italiana; 11(1975), 630.
- (88).- R.A. Legault, S. Mori y H.P. Leckie: Corrosion NACE; 29(1973), 169.

- (89).- P. Keller: Werk. u. Korrr.; 18(1967), 865.
- (90).- J.E. Hiller: Werk. u. Korrr.; 17(1966), 943..
- (91).- R. Ericsson y T. Sydberger: Werk. u. Korrr.; 28(1977), 154.
- (92).- R. Ericsson: Tesis Doctoral; Chalmers University of Technology and University of Göteborg, (1970).
- (93).- R. Ericsson y T. Sydberger: Werk. u. Korrr.; 31(6)(1980),455
- (94).- D. Knotkova-Cermakova, J. Vlckova y D. Kuchynka: Werk. u. Korrr.; 24(1973), 684.
- (95).- T. Sydberger y R. Ericsson: Werk. u. Korrr.; 28(1977), 154.
- (96).- T. Sydberger y N. Vannerberg: Corr. Sci.; 12(1972), 775.
- (97).- K. Barton y Z. Bartonova: Werk. u. Korrr.; 20(1969), 216.
- (98).- U.R. Evans y C.A. Taylor: Corr. Sci., 12(1972), 227.
- (99).- R. Duncan: Werk. u. Korrr.; 25(1974), 420.
- (100).- H.R. Schwitter: Tesis Doctoral; Eidgenoessischen Technischen Hochschule Zurich. (1978).
- (101).- E. Kunze: Neue Hütte; 19(1974), 295.
- (102).- J.H. Perry: "Chemical Engineers Handbook". 4th. Ed. Mc Graw-Hill. New York (1963), pag. 14.6.
- (103).- R.T. Shuey : "Semiconducting ore minerals". Ed. Elseviers. Oxford, New-York (1975), Capítulos 21 y 22, pag. 357-388.
- (104).- H. Okada, Y. Hosoi y H. Naito: Corrosion NACE; 26(1970), 429.
- (105).- G. Schikorr: "Atmosphärische Korrosion der Metalle"; Ed. Verlag Chemie G.M.B.H., Weinheim Bergst. (1965), 99-105.

- (106).- K. Barton: 9ª Cong. Int. de la Galvanización por inmersión. INTERGALVA 70, Dusseldorf 1970.
- (107).- S. Feliu: Comunicación personal.
- (108).- E. Mattsson y S. Lindgren: "Metal Corrosion in the Atmosphere" ASTM-STP. 435. Philadelphia (1968), pag. 240-255.
- (109).- C.B. Bargerón y R.B. Givens: Corrosion NACE; 36(1980)618
- (110).- H. Kaesche: "Die Korrosion der Metalle". 2ª edición. Springer Verlag. Berlin-Heidelberg. (1979), pag. 288.
- (111).- S. Feliu. M.A. Guillén y P. Fernández; Corr. Trait. Prot. Fin.; 20(1972), 474.
- (112).- D. Mamán, R. Duo, A. Aldaz y J.L. Vazquez: Electrochim. Acta; 23(5)(1980), 633.

